

Università degli Studi di Siena
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Corso di Laurea Specialistica in
Chimica per lo Sviluppo Sostenibile

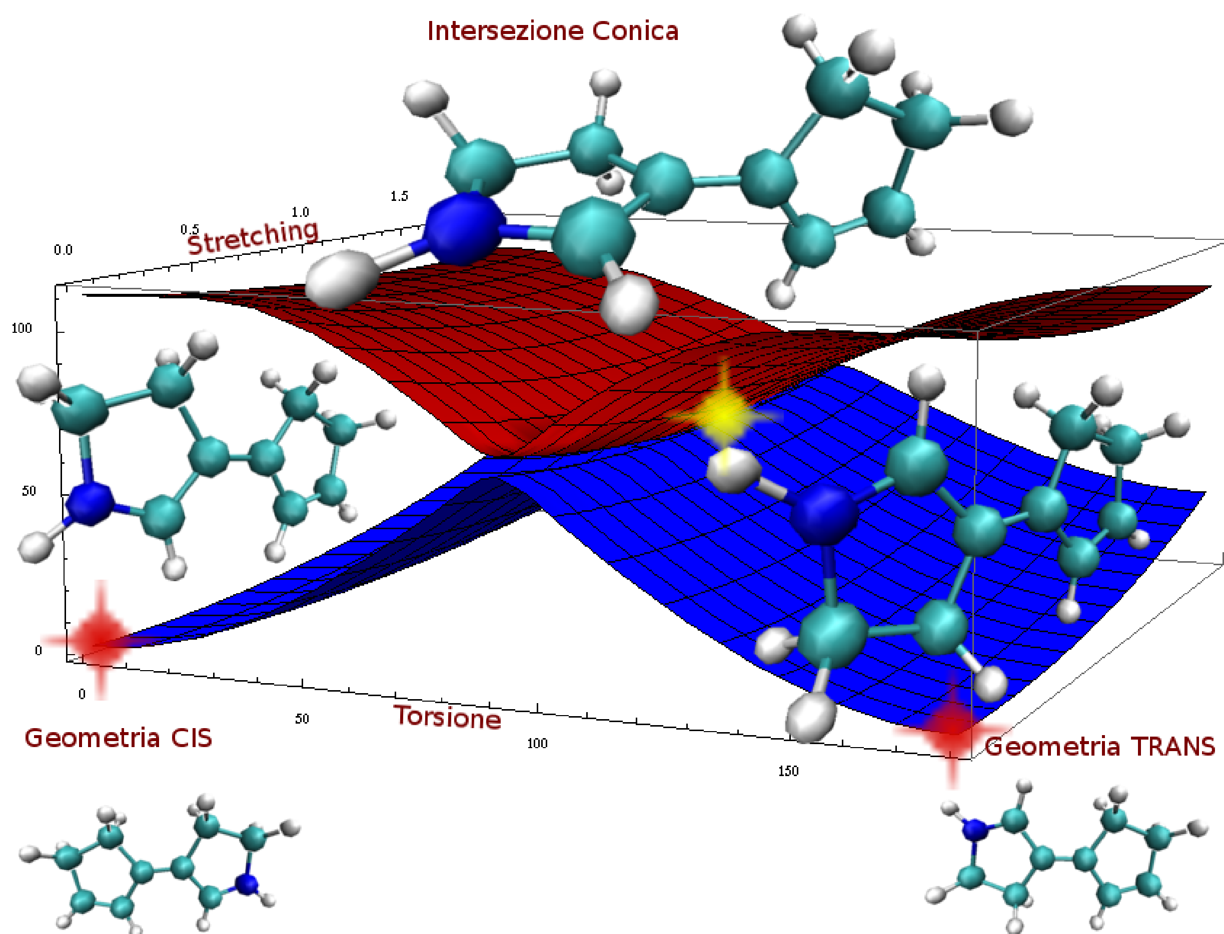
Formulazione di un campo di forze analitico per la descrizione della fotoisomerizzazione cis-trans di uno switch biomimetico

Tesi di Laurea di
Daniele Paganelli

Relatore
Chiarissimo Prof. Massimo Olivucci

Correlatore
Gentilissimo Dott. Fabrizio Santoro

Istituto per i Processi Chimico-Fisici
Consiglio Nazionale delle Ricerche, Pisa
Anno Accademico 2007/2008


Intersezione Conica
Stretching
0.0
0.5
1.0
1.5
100
50
0
0
50
Torsione
100
150
Geometria CIS
Geometria TRANS

a quelli che in fondo ci credono sempre

al Tempo e al suo ottimo senso dell'orientamento

Grazie

Vorrei esprimere la mia più sincera gratitudine innanzitutto verso Fabrizio Santoro e Massimo Olivucci. Fabrizio è stato una guida efficace, paziente ed entusiasmante attraverso il complesso universo della chimica quantistica, ed una presenza e un aiuto costante nell'attività di ricerca e nella stesura della tesi. Massimo mi ha dato la grande opportunità di impegnarmi in questo progetto di tesi, ascritto in un'affascinante visione a lungo termine. Con Massimo il confronto sui progressi della ricerca è sempre stato foriero di acute interpretazioni chimiche, e di ispirazioni circa la direzione da seguire.

Ringrazio i nostri collaboratori in Svizzera, il professor Daniele Passerone dell'istituto di ricerca di Scienze e Tecnologie dei Materiali EMPA, e Manuel Dömer dell'Università di Zurigo, per il loro contributo ad elaborare un approccio condiviso al problema, in particolar modo nella definizione delle coordinate di reazione.

Gratitudine particolare merita Alessandro Lami per le stimolanti discussioni e per la disponibilità ad aiutarmi nei calcoli di dinamica quantistica e semiclassica; e Adalgisa Sinicropi per avermi pazientemente introdotto all'uso di *Gaussian* .

Ringrazio l'Istituto per i Processi Chimico-Fisici del Consiglio Nazionale di Ricerche di Pisa per l'ospitalità e per la possibilità di usufruire liberamente di una infrastruttura di calcolo all'avanguardia. Anche il Center for Photochemical Sciences della Bowling Green State University (USA, Ohio) ha reso disponibile un cluster di computer ad alte prestazioni, ampiamente impiegato per i calcoli MOLCAS 7; sono grato a Mike Ryasantsev per il supporto tecnico.

Ringrazio infine tutti coloro che hanno in tanti modi reso possibile questa tesi con la loro fiducia ed il loro prezioso incoraggiamento nei momenti più difficili.

Daniele Paganelli

Sommario

La base di Shiff protonata 4-(cyclo-pent-2-enyldiene)-3,4-dihydro-2H-pyrrolinium (CPP) è una molecola biomimetica proposta come modello per il fotorecettore del sistema visivo, e come base per lo sviluppo di una nuova classe di interruttori molecolari (switch) fotochimici.

Nella presente tesi è stata studiata a livello teorico computazionale la fotoisomerizzazione del CPP con il metodo *ab initio* Multi-Configurational Self Consistent Field (MCSCF) nella modalità Complete Active Space (CASSCF).

Questi calcoli hanno permesso di ottenere una mappatura delle Superfici di Energia Potenziale (PES) per stato eccitato (S_1) e fondamentale (S_0) lungo quattro coordinate interne chimicamente significative.

L'analisi di questi dati ha permesso la riduzione della dimensionalità del problema e limitare gli studi successivi a tre sole coordinate interne lungo le quali il sistema raggiunge l'intersezione conica tra i due stati elettronici (CI) responsabile del decadimento nonradiativo e della conseguente isomerizzazione del CPP. È emersa una correlazione tra la coordinata di torsione tra gli anelli, la piramidalizzazione dell'atomo di carbonio pirrolinico che li congiunge, ed il gradiente della PES per lo stato S_0 nella regione contigua all'intersezione conica. Tale correlazione è confermata da un modello semplificato Extended Hückel per il sistema π e dalla morfologia degli orbitali appartenenti allo spazio attivo.

La matrice del momento di dipolo elettrico relativa agli stati S_0 ed S_1 è stata calcolata in tutti i punti delle superfici ed utilizzata per trasformare le PES adiabatiche, fortemente discontinue intorno alla intersezione, in PES diabatiche più continue rispetto alle coordinate nucleari. Per le due superfici diabatiche ed il loro accoppiamento è stata quindi ricercata una forma funzionale mediante fit lineare.

Le superfici diabatiche ottenute sono state utilizzate per simulare la dinamica semiclassica della fotoisomerizzazione sulla scala dei picosecondi, investigando il meccanismo di reazione ed i fattori che influenzano la resa quantica.

Indice

1 Introduzione

Questa Tesi riguarda il primo istante dell'interazione tra l'occhio umano e la luce: la scintilla fotochimica capace di saettare fin dentro al nostro cervello producendo la visione. Per indagare questo attimo così prezioso per la nostra vita abbiamo impiegato le più raffinate teorie di chimica quantistica, tecniche computazionali avanzate e cluster di computer per calcolo ad alte prestazioni.

I nostri sforzi si sono concentrati su una parte piccolissima di ciò che si conosce del sistema visivo umano, cioè un modello biomimetico per il retinale, cromoforo responsabile dell'assorbimento luminoso: il **CPP**, 4-(cyclo-pent-2-enyldiene)-3,4-dihydro-2H-pyrrolinium.

Si stima che il corpo umano contenga circa un miliardo di cellule per grammo, ciascuna composta da qualcosa come mille miliardi di atomi. I ventidue atomi di cui è composto il CPP possono allora sembrare insignificanti rispetto a sette grammi di occhio (7E+21 atomi). Inoltre con i metodi impiegati abbiamo potuto studiare una durata temporale di *solo* alcune centinaia di femtosecondi ($10^{-15}s$) da quando la luce colpisce il recettore: se paragonati ai cento millisecondi necessari alla sola attivazione della cellula fotosensibile, appaiono anch'essi trascurabili.

L'utilità di uno studio altamente accurato su un modello così apparentemente limitato si rivela quando venga integrato con sforzi di ricerca più estesi e da esso sia possibile intuire principi più generali. Nella fattispecie i risultati conseguiti si inseriscono in un progetto di ricerca più ampio, volto allo studio dei processi fotochimici della proteina che costituisce il fotorecettore umano, la Rodopsina.

Proprio in virtù della velocità e dell'efficienza del sistema biologico che modellizza, il CPP è stato proposto come scheletro per una nuova famiglia di interruttori e motori molecolari fotochimici [42] ultraveloci, ovvero molecole capaci di compiere lavoro utile attraverso cambiamenti conformazionali quando stimolate da un impulso luminoso. Comprendere il comportamento del CPP dal punto di vista teorico è dunque cruciale per indirizzare la sintesi e l'ingegnerizzazione di nuovi motori.

Le prossime sezioni introduttive procedono dall'occhio umano fino al livello molecolare per ingrandimenti successivi, ampliando poi il campo alle reazioni ultraveloci in genere (femtochimica) ed ai motori molecolari. Si innesta così il nostro lavoro in più di 100 anni di ricerca scientifica, permettendo al lettore di comprenderne gli obiettivi; lo stile sarà pertanto più *narrativo* che scientifico. Nel Capitolo 2 viene impostato il modello per il CPP, si descrive il protocollo di calcolo e vengono presentati i risultati preliminari. Il Capitolo 3 illustra le superfici di energia potenziale, la costruzione delle superfici diabatiche ed il fit lineare. Il capitolo 4 riporta i primi risultati di dinamica molecolare semiclassica per la fotoisomerizzazione. Nelle appendici sono descritti i programmi sviluppati per risolvere le difficoltà computazionali che abbiamo incontrato.

1.1 Il sistema visivo

Il complesso meccanismo della visione comincia nel momento in cui la luce colpisce la cornea del nostro occhio (fig.1.1), dove viene deviata dal diverso indice di rifrazione e focalizzata dalla curvatura della pellicola corneale. La luce attraversa poi l'umor acqueo, che riempie la cornea mantenendone la forma emisferica, e la pupilla che ne regola l'intensitáà.

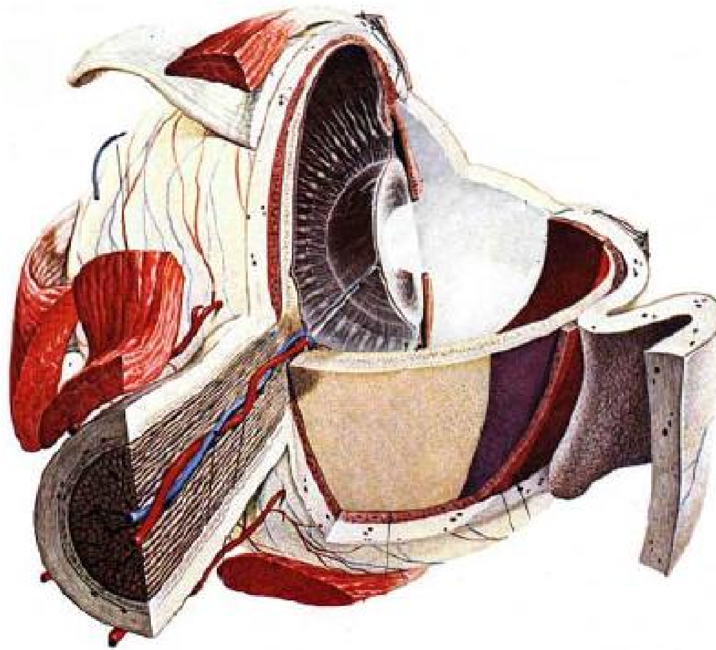


Figura 1.1: L'occhio umano

Giungendo al cristallino, una *sfera appiattita* costituita da fasci sovrapposti di fibre trasparenti la cui forma è modulata dai muscoli ciliari. Il cristallino funziona da lente biconvessa con curvature differenti e converge i raggi sulla retina, ove si compone una immagine rovesciata di ciò che l'occhio sta osservando. L'umor vitreo colma il volume tra il cristallino ed il fondo dell'occhio, una sostanza gelatinosa che ne determina la forma e la consistenza, permette il passaggio della luce verso la retina e lo protegge attutendo gli urti.

L'occhio svolge quindi la funzione di lente capace di mettere a fuoco con straordinaria precisione, ma il trasduttore segnale-sistema nervoso si trova nella membrana retinica situata sulla superficie posteriore.

La retina è suddivisa in molteplici strati (fig.1.2). Dopo una sottile membrana di separazione con l'umor vitreo la luce incontra la fibra nervosa, le sinapsi ed i gangli che raccolgono i segnali dalla membrana per trasportarli fino al nervo ottico (innestato nel *punto cieco* dell'occhio). Più in profonditàà vi sono neuroni adibiti alla integrazione e regolazione degli stimoli provenienti dal penultimo strato, che ospita i trasduttori veri e propri. L'*inner nuclear layer* (INL) contiene i nuclei di cellule *orizzontali*, *amacrine* e *bipolari*, che elaborano e trasportano il segnale dai fotorecettori verso i gangli. I *plexiform layers* interni ed esterni sono formati dai dendriti appartenenti ai nuclei interni, e dalle loro intricate connessioni con i livelli adiacenti.

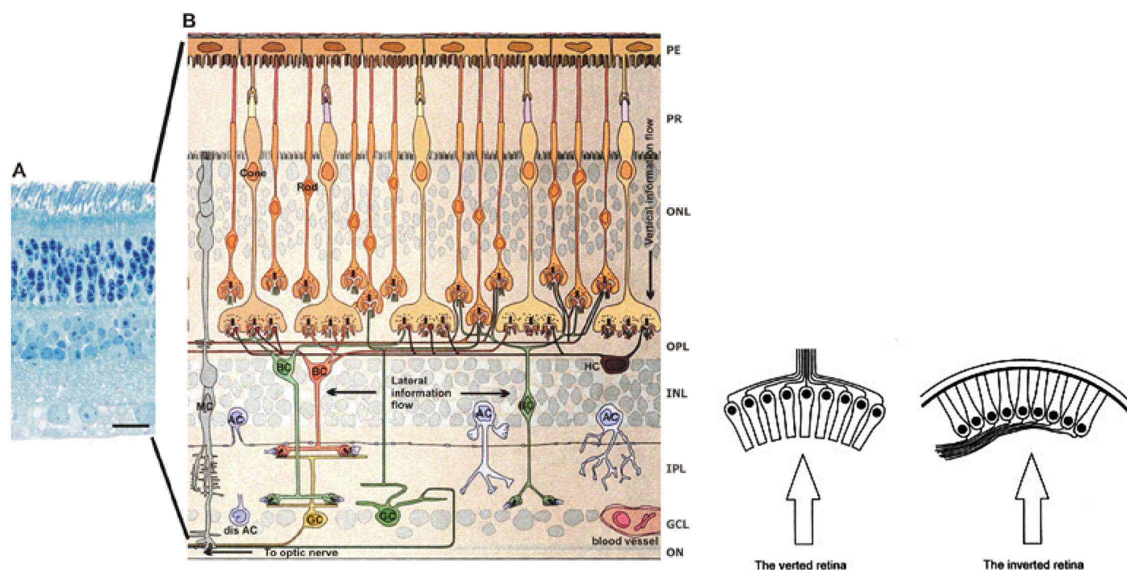


Figura 1.2: A sinistra: Stratificazione della retina (luce dal basso). A destra: Disposizione controintuitiva degli strati retinici, con le cellule sensibili a contatto con l'epitelio retinico pigmentato.

Il penultimo strato della retina è costituito dalle cellule fotosensibili vere e proprie, le quali traggono nutrimento dal sottostante Epitelio Retinico Pigmentato cui sono ancorate. Oltre a nutrire ed allontanare gli scarti attraverso la barriera ematoretinica, l'epitelio impedisce distorsioni diffusive grazie al suo colore scuro; rigenera i recettori fagocitando le cellule inattive e rendendo nuovamente disponibili i pigmenti. La coroide avvolge infine tutto l'occhio nutrendolo attraverso fitti vasi sanguigni.

La disposizione degli strati retinici è controintuitiva: la luce deve attraversarli tutti prima di arrivare alla retina. Per usare un'analogia ingegneristica, l'evoluzione ha preferito disporre il sensore *in fondo alla telecamera*, dopo tutti i circuiti ed i dispositivi di controllo.

Questo si spiega [16] pensando al danneggiamento continuo cui sono sottoposti i recettori, a causa appunto della loro spiccata reattività alla luce. La cornea, il cristallino ed i primi strati della retina svolgono efficientemente il ruolo di filtri, rimuovendo le lunghezze d'onda pericolose contenute nella luce solare. Ma i fotorecettori hanno una vita breve e sviluppano in continuazione sottoprodotti tossici a causa dei cammini di decadimento imprevisiti che una reazione fotochimica in un sistema così complesso può percorrere.

Grazie alla disposizione invertita le cellule sensibili si trovano a contatto con l'epitelio retinico pigmentato capace di neutralizzare rapidamente le tossine, metabolizzare efficacemente le cellule distrutte dalle radiazioni assorbendo quelle in eccesso, e rigenerare continuamente il labile tessuto fotorecettivo.

Le cellule fotorecettrici si distinguono in due tipi: *bastoncelli* e *coni*. I primi (fig.1.3) rispondono anche a luci fievolissime, tanto che basta un solo fotone per l'attivazione e sono disposti prevalentemente nelle regioni periferiche della retina in numero di circa 120 milioni. Offrono una visione monocromatica ed indistinta, poiché un singolo neurone è incaricato di sommare ed amplificare il segnale prodotto da molteplici bastoncelli.

I coni sono invece assai meno numerosi, intorno ai 6 milioni, e concentrati principalmente nella *fovea centralis*, il punto della retina adibito alla visione cromatica distinta. La loro sensibilità è massima in tre porzioni dello spettro visibile, centrate su 565nm (rosso), 535nm (verde), 440nm (blu), ma decade rapidamente all'indebolirsi della luminosità: un cono può necessitare centinaia o migliaia di fotoni per attivarsi. Il segnale di ogni cono viene elaborato da un neurone dedicato, trasmettendo immagini più chiare e distinte al cervello rispetto a quelle ottenibili dai bastoncelli.

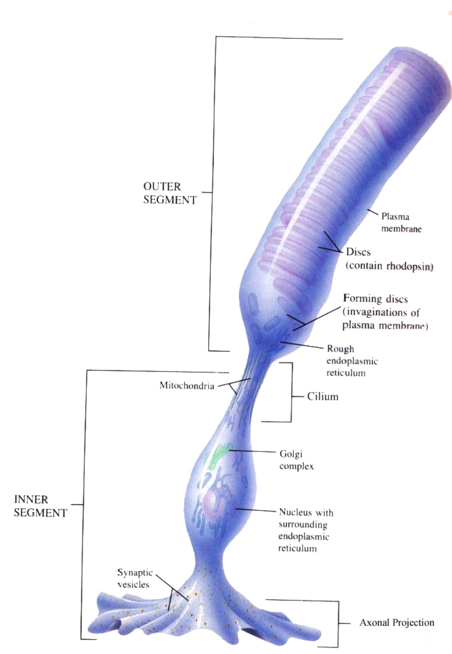


Figura 1.3: Schema di una cellula bastoncello [5]. La luce proviene dall'alto.

I segnali generati dalle due cellule si escludono tra loro, poiché la normale luce diurna inattiva i delicati bastoncelli mentre quella crepuscolare e notturna non è sufficiente ad attivare i coni. A questo corrispondono due qualità di visione: quella notturna monocromatica e sfocata, ma sensibilisima a luci deboli; e quella diurna ricca di colori e dettagli minuti.

Bastoncelli e coni sono essenzialmente neuroni, con un assone proiettato verso il *nuclear layer* esterno, ma dotati di un cilio cellulare di foggia caratteristica, tubolare o conica, da cui i rispettivi nomi. Questa propaggine contiene gli organelli che ospitano il fotorecettore invaginato in dischi di membrana cellulare, impilati uno sull'altro.

I bastoncelli sono stati studiati e compresi per primi, e la nostra ricerca riguarda il pigmento attivo in queste cellule: la Rodopsina. Fu il premio Nobel George Wald, a partire dagli anni 30' [7, 53–57], a gettare le prime luci sul loro funzionamento.

Lo stimolo luminoso chiude i canali Na^+ e Ca^{2+} e causa l'iperpolarizzazione della membrana cellulare, condizione in cui il bastoncello non è più in grado di rilasciare il neurotrasmettitore glutammato. Il cambiamento di potenziale viene tramesso attraverso la sinapsi alle cellule (solitamente bipolari) del *nuclear layer* interno, quindi percorre i gangli, le fibre nervose retiniche, il nervo ottico e raggiunge il cervello.

1.2 Il ruolo della Rodopsina nella visione

Le prime intuizioni sul pigmento contenuto negli occhi dei vertebrati risalgono al 1877, in base alle osservazioni di Boll [4] sul colore degli occhi delle rane. Egli fu il primo a suggerire che il colore rosso del fondo del bulbo non derivava dall'emoglobina, ma da un pigmento nuovo proprio della retina. Kühne [26] ne raccolse immediatamente le osservazioni: coniò il nome **Rodopsina** dal greco rhodon (porpora) e opsis (vista) per indicare la nuova specie colorante; isolò la retina identificandone gli strati; riuscì ad estrarre il pigmento dissolvendo i bastoncelli con bile, e molto altro.

Fu Kühne a traghettare la ricerca fino al punto in cui la riprese Wald negli anni 30', che

scoprì [53] il ruolo nel ciclo visivo del carotenoide retinale, ovvero la vitamina A, contribuendo poi a chiarire la biochimica della proteina Rodopsina (Rh) [58].

La Rodoposina (fig.1.4) è il recettore transmembrana a sette eliche accoppiato alla G-proteina eterotrimetica Trasducina. È formata dalla proteina Opsina legata al cromoforo retinale.

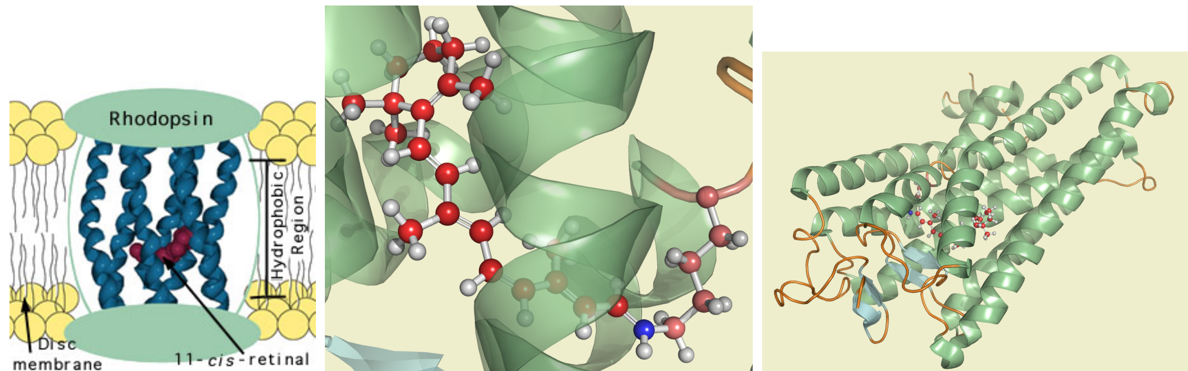


Figura 1.4: Rappresentazione della *Rodopsina* transmembrana, in rosso il cromoforo. A destra: legame imminico (base di Schiff protonata) con la lisina. [8]

Ogni bastoncello contiene circa 25.000 molecole di Rh per μm^2, e l'estrema sensibilità è merito della reazione a catena [28] che si innesca dall'interazione con anche un singolo fotone.

Il gruppo prostetico 11-cis-retinale legato alla Rh ha lunghezza d'onda d'assorbimento massimo a 500nm; dopo l'eccitazione elettronica alimentata dal fotone, esso rilassa allo stato fondamentale per via non radiativa con una torsione verso la conformazione all-trans-retinale.

L'isomerizzazione del retinale da cis a trans, o E/Z in alcune notazioni[1], induce un cambiamento conformazionale nell'intera proteina Opsina, non in grado di legare la forma trans (fig.1.5). Il complesso transitorio in cui l'Opsina è ancora immobile, detto Batorodospina (Ba), si deforma rapidamente con l'espulsione del retinale. Nel processo l'Opsina assume tre conformazioni intermedie: Lumirodopsina, Metarodopsina I, Metarodopsina II per finire con l'Opsina libera. L'ultimo intermedio è il fattore di scambio del nucleotide guanina (GEF) per l'enzima accoppiato, Trasducina, che viene quindi attivato (fig.1.6).

La trasducina catalizza la trasformazione di centinaia di molecole di guanosina trifosfato (GTP) in messaggeri difosfato (GDP), determinando una prima amplificazione del segnale. Il GDP a sua volta rompe il legame tra l'enzima Fosfodiesterasi (PDE) con il suo inibitore: la potente attività enzimatica che ne consegue catalizza l'idrolisi di più di quattromila molecole di guanosina monofosfato ciclica (cGMP).

Il cGMP è responsabile dell'apertura dei canali sodio e calcio che consentono la diffusione degli ioni verso l'interno della membrana cellulare: la fosfodiesterasi ne interrompe quindi la funzione idrolizzandolo. I canali ionici si chiudono e la membrana si polarizza immantinente: mentre le pompe sodio-potassio continuano ad espellere ioni alla stessa velocità, l'ingresso ne è ostacolato. Si accumula così la differenza di potenziale che l'assone segnala ai neuroni dell'INL, suscitando lo stimolo nervoso.

[1] E, entgegen: *opposto*, geometria trans; Z, zusammen: *insieme*, geometria cis

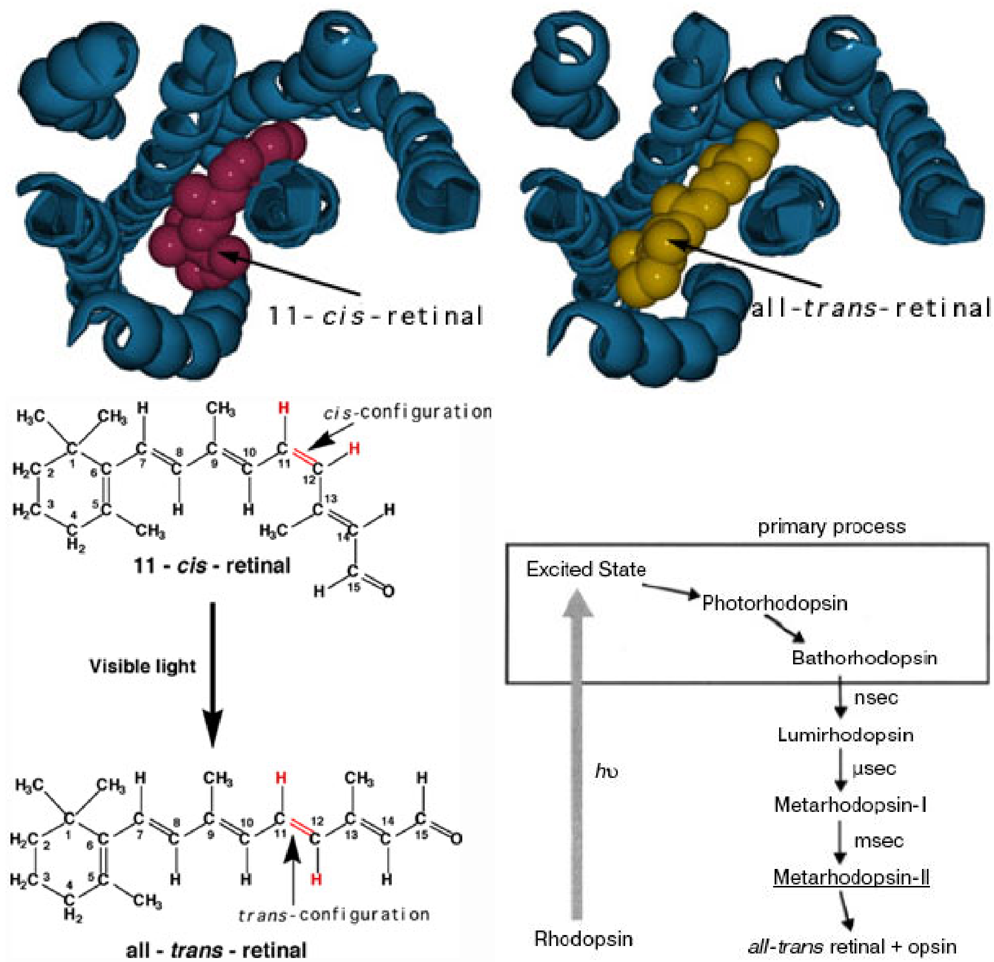


Figura 1.5: Isomerizzazione del retinale nella cavità opsinica, incapace di legare la forma all-trans [40]. Conformazioni intermedie della Rodopsina prima di espellere completamente il retinale [21]. La Fotorodopsina è una forma *calda* di Batorodopsina, in cui il retinale è altamente distorto. La sua esistenza è tuttora discussa

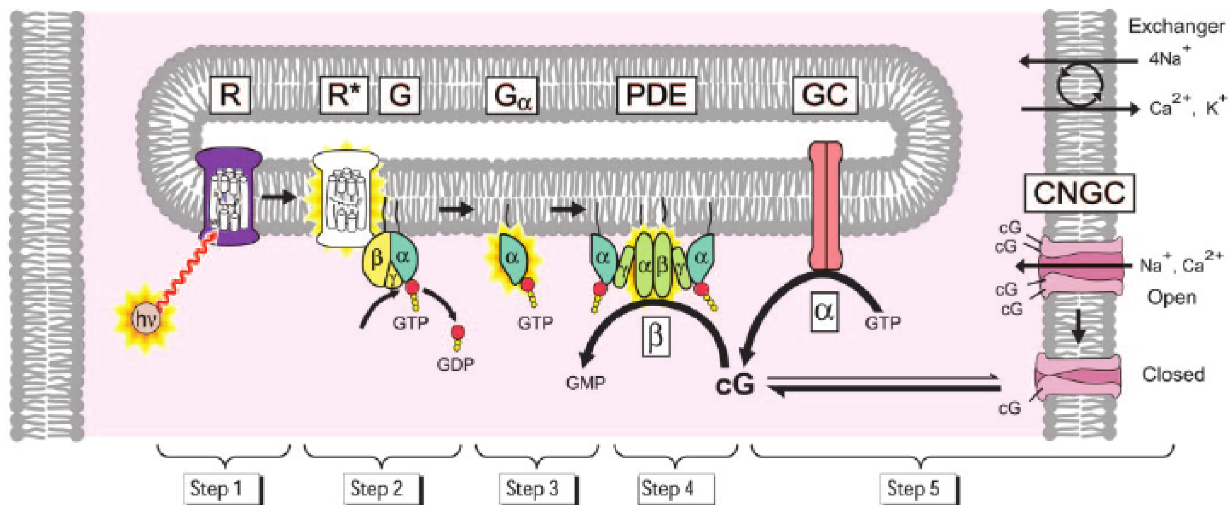


Figura 1.6: Cascata biochimica che sfocia nell'iperpolarizzazione della membrana cellulare del bastoncello. Step): Fotoreazione da Rodopsina a Metarodopsina. 2) Attivazione della Proteina G. 3) Produzione del complesso inibitorio tra una subunutà α di G ed il GTP. 4) Inibizione della fosfodiesterasi PDE. 5) Il cGMP viene esaurito dalla PDE ed i canali sodio non possono più rimanere aperti. [28]

1.3 Femtochimica della Rodopsina

L'evoluzione ha selezionato per la funzione visiva la più rapida trasduzione proteica nota, iniziata da una delle cinetiche fotochimiche più veloci ed efficienti mai scoperte in natura. L'intera cascata biochimica richiede circa 500ms [27]: il mutamento conformazionale da Rh a Ba ha luogo nei primi sei picosecondi e, di questi, solo 200 femtosecondi sono impiegati nella fotoisomerizzazione E/Z [47].

Per comprendere l'istantaneità dell'evento fotochimico se ne rapporti la durata a circa tre minuti (1fs=1s): sulla stessa scala dei tempi un battito del nostro cuore dovrebbe durare circa 27 milioni di anni! Indagini sperimentali con tale risoluzione temporale divennero praticabili solo dalla metà degli anni 80' del secolo scorso grazie alla elevatissima precisione raggiunta dalla tecnologia laser.

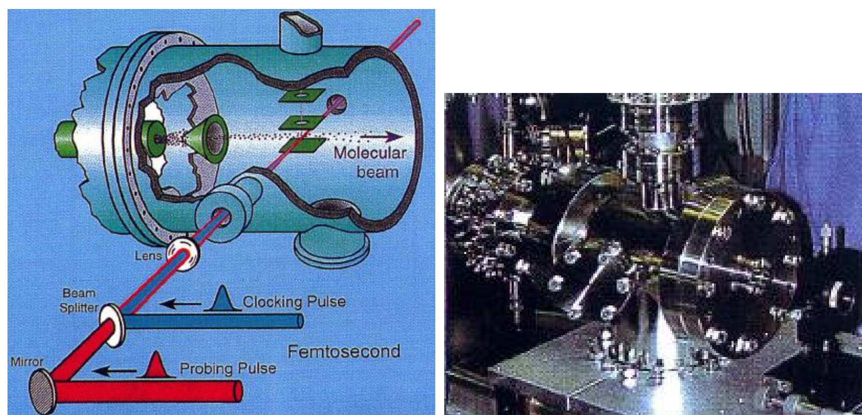


Figura 1.7: Spettroscopia laser al femtosecondo con metodo pump-probe (pompa-sonda) su un getto molecolare. [64]

Fu il premio Nobel (1999) Ahmed H. Zewail ad applicare intensi impulsi di fotoni coerenti emessi da un *mode-locked dye laser* allo studio dello stato di transizione della dissociazione ICN->I+CN . Nel 1986 Zewail utilizzò un laser tradizionale (*pump*[2]) per innescare la reazione fotochimica in un getto molecolare, ed un *laser sonda* (*probe*) costituito da un treno di impulsi a distanza di pochi femtosecondi per interrogare il sistema (fig.1.7).

Le conclusioni di questi esperimenti *pump-probe* portarono ad un *ribaltamento di paradigma*: non solo l'ineffabile stato di transizione diventava finalmente osservabile, ma nei femtosecondi successivi al cambiamento di stato le molecole si muovevano in modo *coerente* (fig.1.8).

La nuova metodologia fu chiamata *spettroscopia dello stato di transizione nel femtosecondo* (FTS).

Nel 1988 Zewail condusse l'esperimento destinato ad assumere lo status di "paradigma" della femtochimica: la FTS fu applicata alla dissociazione dello ioduro di sodio, un sistema con due potenziali (ionico e covalente), una coordinata nucleare e due stati elettronici. Le osservazioni furono accolte con grande eccitazione poiché riuscirono effettivamente a seguire la risonanza tra legame ionico e covalente, e l'avvicinarsi e allontanarsi periodico di sodio e iodio sullo stato eccitato.

Il segnale prodotto dal laser sonda non poteva essere frutto del caos molecolare, giacché aveva

[2]Laser "pompa": eleva le molecole dallo stato fondamentale a quello eccitato, come una pompa con l'acqua

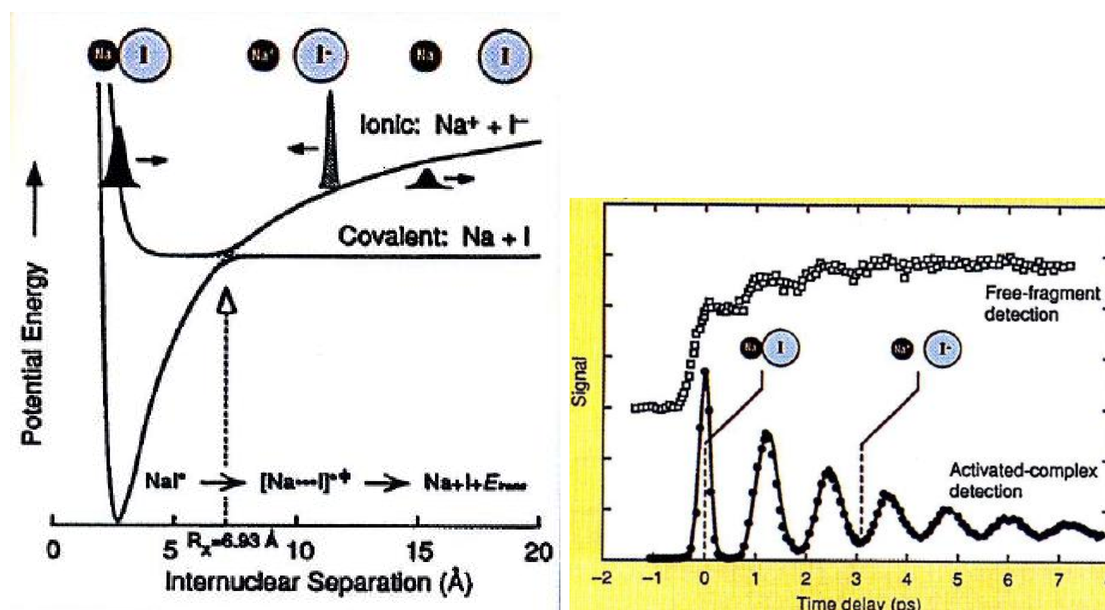


Figura 1.8: A sinistra: stato eccitato e fondamentale per la molecola NaI. A destra: Oscillazioni coerenti della distanza internucleare Na-I sulla superficie di potenziale dello stato eccitato. [64]

una precisa periodicità perfettamente distinguibile dal rumore di fondo. Questo portò ad una conclusione fondamentale:

- L'eccitazione laser istantanea porta tutte le molecole coinvolte in conformazioni geometriche dalla distribuzione spaziale simile a quella dello stato fondamentale, in accordo con il principio di Franck Condon. Se nello stato fondamentale le molecole sono fortemente localizzate attorno alle posizioni di equilibrio, l'impulso istantaneo le pomperàà allo stato eccitato senza variarne le geometrie. Questo fenomeno è detto **coerenza** e permette di trattare la dinamica di milioni di molecole mediante la traiettoria classica di una singola molecola, almeno finché perturbazioni inter ed intra molecolari non inducono decoerenza.

Nel 1990 Schoenlein, Shank et al. [46] costruirono un laser blu-verde capace di emettere impulsi ogni 10fs. Combinarono un laser *controlled-pulse-mode-locked* capace di emettere impulsi da 50fs con due amplificatori a colorante (*dye laser*) in serie, a loro volta alimentati da laser ad eccimeri di Xe-F. Dal raggio prodotto dal primo amplificatore veniva generata una luce con spettro continuo focalizzandolo su un getto di glicole etilenico; da questa sorgente si filtrava la regione d'interesse per deviarla nel secondo amplificatore. Da 50fs gli impulsi erano poi compressi a 10fs con tecniche ottiche.

In questo modo Shoenlein poteva generare impulsi tra i 450nm ed i 580nm: l'anno successivo [47] li adoperò per dipanare l'evoluzione conformazionale della Rodopsina, con λ_{max} appunto nella regione blu-verde dello spettro.

Gli spettri di assorbimento (fig.1.9) risolti nel tempo a 500nm mostrano la formazione dello stato eccitato al tempo 0 (picco negativo), e la sua scomparsa in 125fs con recupero parziale in 250fs ed esaurimento completo in 8ps. Gli spettri a 550nm e 570nm riportano l'assorbimento

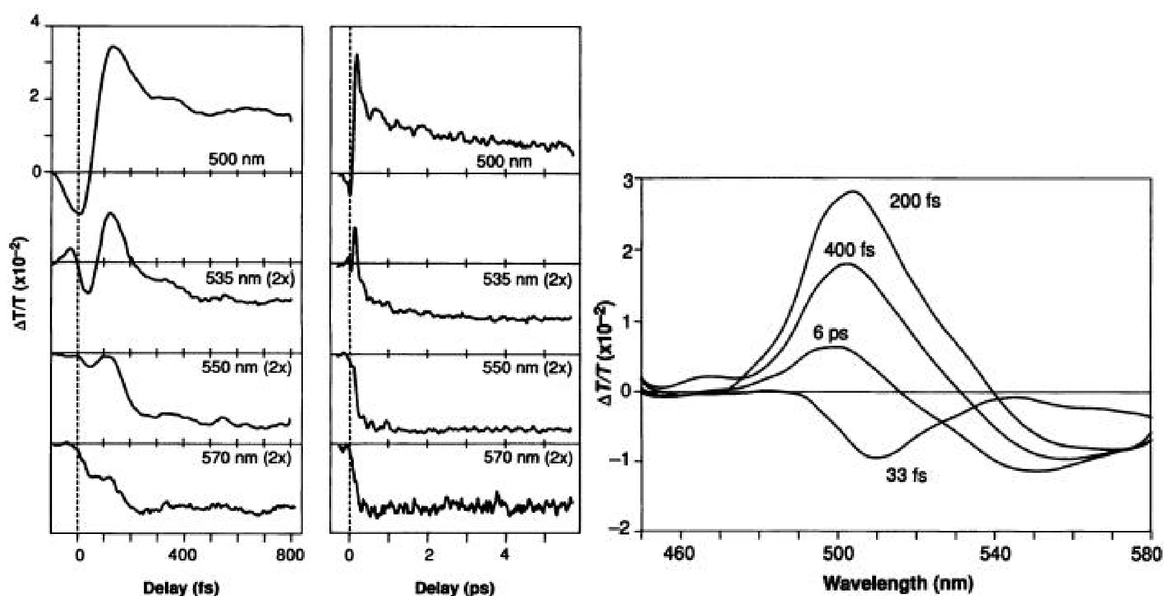


Figura 1.9: Sinistra: cambiamento di assorbimento ($\delta T/T$) a 4 lunghezze d'onda. Destra: spettri differenziali in 4 tempi. [47]

dei fotoprodotti, con picco a 200fs e poi stabilizzazione. Dagli spettri differenziali si identificano invece lo stato eccitato (490nm-540nm) dopo 33fs, ed i fotoprodotti dopo 200fs (570nm).

Una velocità così elevata suggerisce l'esistenza di uno stato vibrazionalmente coerente e di una transizione senza barriera prodotto-reagente, con stati fondamentale ed eccitato fortemente accoppiati.

Recentemente [25] la spettroscopia Raman risolta nel femtosecondo (FSRS) ha permesso di approfondire la dinamica. Il campione viene illuminato da un impulso Raman ogni picosecondo, mentre il continuum con periodo di 25fs sonda il sistema tra un impulso e l'altro.

Nel corso di 1ps la Rh si trasforma in Ba (fig.1.10), con red-shifting della banda $1548cm^{-1} - > 1535cm^{-1}$ (stretching etilenico C=C); modificazione della zona $1100 - 1300cm^{-1}$ (stretching C-C); ed infine una inaspettata evoluzione della regione $800 - 950cm^{-1}$, prodotta dal wagging fuori dal piano dell'idrogeno (HOOP).

Quest'ultima osservazione ha spinto alla formulazione di un modello teorico in cui la Rh si muove su una superficie di energia potenziale lungo gli HOOP per i primi 50fs, quindi l'energia si distribuisce anche lungo la torsione ed in 1ps giunge alla Ba.

1.3.1 Previsione della dinamica molecolare con metodo misto QM/MM

Una previsione accurata dei primi istanti della fotoisomerizzazione della Rodopsina può essere ottenuta per via teorica con calcoli di dinamica molecolare.

L'evoluzione cinetica di grandi molecole, come le proteine, è solitamente simulata risolvendo le equazioni di Newton per il moto in un campo di forza parametrizzato secondo i metodi della meccanica molecolare (MM). Per le reazioni fotochimiche la teoria MM non è applicabile: la parametrizzazione del campo di forza è infatti valida per un solo stato elettronico, solitamente quello fondamentale, mentre una fotoreazione implica almeno una transizione tra due stati.

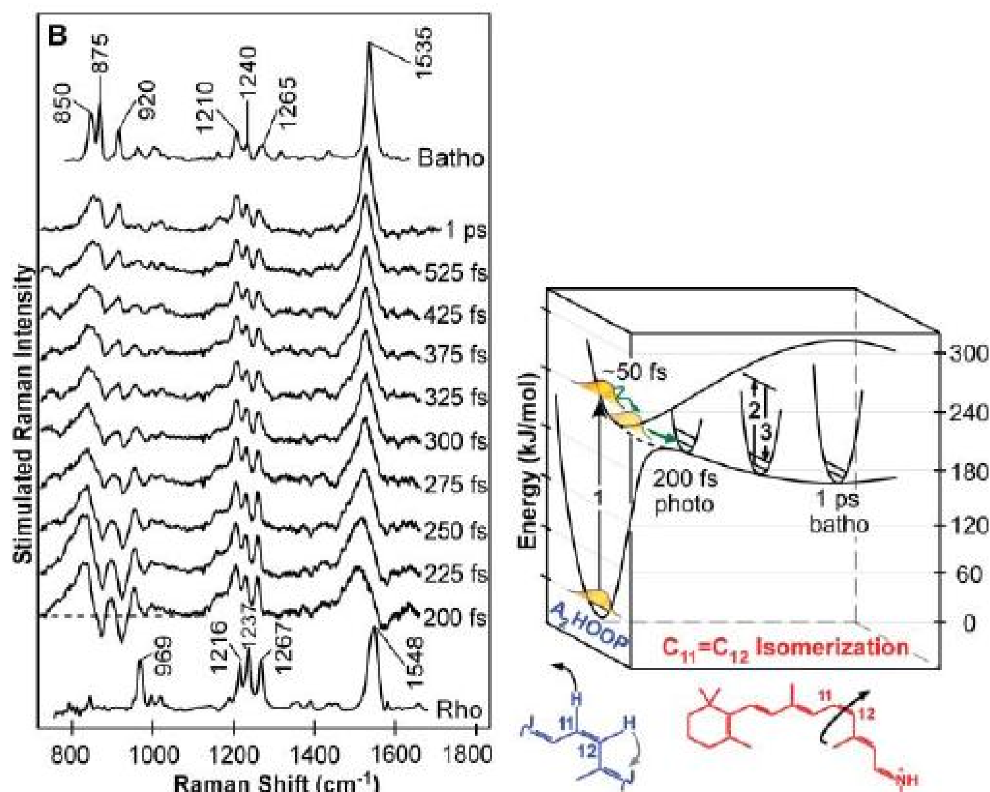


Figura 1.10: A sinistra: Spettro Raman a tempi diversi. A destra: Modello dinamico di Kukura [25]

I metodi di dinamica quantistica, basati sui principi della meccanica quantistica (QM), trattano in modo completo l'evoluzione della reazione sugli stati elettronici, ma il costo computazionale diventa proibitivo per molecole con più di qualche decina di atomi.

Finora l'approccio a questo tipo di problema è stato studiare separatamente con metodo QM il cromoforo Retinale, o specie biomimetiche ancora più semplici.

Martinez et al. [3] hanno spiegato la selettività con cui il retinale isomerizza esclusivamente lungo uno specifico doppio legame C=C tra i 5 possibili analizzando le superfici di energia potenziale dello stato eccitato e fondamentale della molecola ottenute dalla QM.

Olivucci et al [13] hanno ricostruito il cammino di energia minima per la fotoisomerizzazione del Retinale con calcoli QM *ab initio*[3]. Hanno così potuto dimostrare che la reazione procede per un certo tempo di induzione lungo una coordinata collettiva di stretching, e solo successivamente isomerizza lungo quella torsionale (fig.1.11) - contrariamente a quanto ipotizzato in base agli esperimenti di spettroscopia laser esposti nel paragrafo precedente. Le conclusioni computazionali sono ribadite anche in [36, 38, 43, 44] e confermate nella presente Tesi.

Le pubblicazioni sullo studio del retinale e affini con metodi QM sono molteplici, ma chiaramente possono dare una indicazione solo qualitativa sulla dinamica della proteina intera. In collaborazione con Manuel Dömer e Daniele Passerone abbiamo scelto di sviluppare un metodo misto QM/MM per simulare la dinamica della Rodopsina. Il campo di forze generalizzato

[3] A partire dai principi primi della fisica e della meccanica quantistica, senza introdurre parametrizzazioni ottenute sperimentalmente *a posteriori*

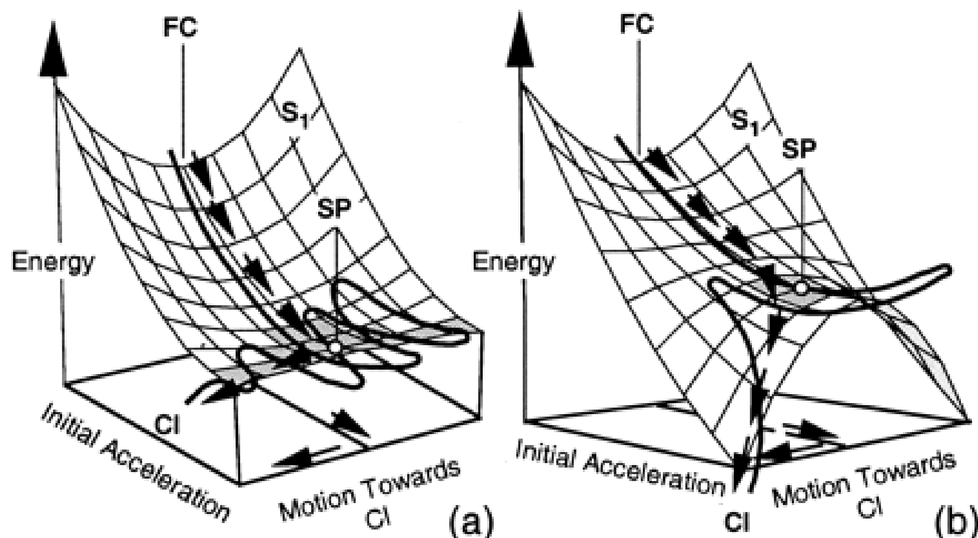


Figura 1.11: Cammini di energia minima sullo stato eccitato per il retinale [13]

GAFF [59] (MM) è stato parametrizzato in modo da includere il potenziale su stato fondamentale e primo eccitato del CPP (QM). Sono così stati condotti i primi calcoli di dinamica mista QM/MM e la consistenza dei risultati è stata valutata nel lavoro di tesi di Dömer [6].

1.4 Motori molecolari e switch fotochimici

L'elevata velocità della reazione fin qui descritta (<200fs) permette un'ottima resa quantica di 0.67 [35], ovvero più di metà dei fotoni incidenti risulta reattivo con il 60% dell'energia trasferita al primo intermedio termodinamicamente stabile (Ba).

Sistemi biomimetici del retinale sono assai appetibili per la costruzione di *interruttori molecolari* (switch), ovvero specie bistabili intercambiabili reversibilmente e non spontaneamente tra due o più stati [60]. L'attuazione risponde a stimoli, talvolta combinati, come la variazione di pH, concentrazione, temperatura; l'applicazione di un potenziale elettrochimico; l'esposizione alla luce.

I primi impieghi tecnologici degli interruttori molecolari riguardano gli indicatori di pH e di concentrazione (sensori) a fini analitici; a partire dagli anni 70' lo sviluppo delle nanotecnologie ha impresso un forte impulso nella ricerca di nuovi switch, con l'obiettivo di realizzare motori molecolari e dispositivi supramolecolari capaci di svolgere funzioni complesse a livello nanometrico.

Il cambiamento di stato dello switch può alimentare un movimento articolato in un intorno molecolare opportunamente ingegnerizzato (fig.1.12): in una affascinante rassegna introduttiva [1] sono illustrati molteplici esempi di "semplici" motori supramolecolari. Tra gli obiettivi a lungo termine, la totalizzazione di lavoro macroscopico utile organizzando miliardi di movimenti collettivi nanometrici (ad esempio su superfici) e l'elaborazione dati parallela in *computer molecolari* [17,34].

Tra i possibili vettori utilizzabili per impartire energia e far scattare questi interruttori, la luce è il più promettente:

- Il trasferimento energetico fotone → molecola è istantaneo; è richiesto solo il tempo per la

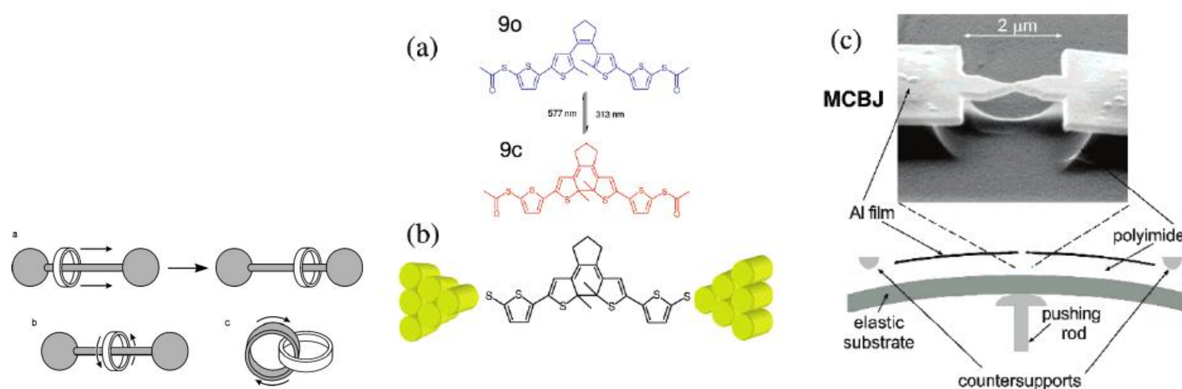


Figura 1.12: A sinistra: strutture complesse in grado di compiere semplici movimenti quando viene attivato uno switch presente sulla catena o sugli anelli [1]. A destra: braccio molecolare con estensione variabile basato su un diarilidene ed implementazione in un controllo di giunzione a livello nanometrico [9].

riorganizzazione conformazionale. L'immediatezza è un notevole vantaggio rispetto a switch termici o chimici che necessitano della molto più lenta diffusione di calore o specie chimiche.

- Nessuno scarto viene prodotto e nessun reagente deve essere ripristinato ad ogni cambiamento di stato.

- La reazione avviene contemporaneamente in tutto il volume in cui si è disposto lo switch (quelli elettro/chimici diffondono dall'elettrodo o dal punto di immissione dei reagenti)

Alla classe dei fotoswitch appartengono azobenzeni, diarileteni/diarilideni, di-tienil-eteni, anidridi di-alchilidene-succiniche, stilbeni, quinoni fenossiantracenici, spiropirani. Gli switch fotochimici sintetici basati sull'azobenzene sono tra i più studiati in letteratura [41], per controllare la formazione di complessi con ioni; ripiegamento, poprietà elettroniche e catalitiche di catene peptidiche.

Lo studio approfondito delle superfici di energia potenziale di uno switch permette sia la progettazione di specie migliori, ad esempio rimuovendo barriere o inserendo vincoli sterici e repulsivi in modo da ottenere il movimento desiderato. Una possibilità molto innovativa è quella di *dirigere* le reazioni fotochimiche modulando accuratamente gli impulsi laser in modo da accompagnare le molecole lungo certi percorsi di reazione in modo assai specifico [29, 45].

1.5 Obiettivi della Tesi

I traguardi posti innanzi a questo lavoro di Tesi possono essere riassunti in tre macrobiettivi corrispondenti a tre periodi di ricerca ed articolati nei passaggi descritti di seguito e schematizzati in figura 1.13.

1.5.1 Campionamento delle superfici di energia potenziale

Il primissimo passaggio per studiare il nostro sistema col metodo *ab initio* CASSCF è stata la definizione delle coordinate di reazione, e la preparazione di una Matrice $\mathcal{Z}$ opportuna per il

programma di chimica quantistica *Gaussian* [11]. È stata necessaria una riflessione profonda sulla natura della reazione che saremo andati a descrivere con quella matrice Z (sez. 2.1.4). Ciò ha condotto alla scrittura di un programma dedicato alla manipolazione della Matrice $\mathcal{Z}$ (*GeoM⊲n* , app. B) capace di muovere la molecola in modo chimicamente sensato.

È seguita la mappatura delle superfici di energia potenziale (PES) su cui si muove il CPP negli stati fondamentale ed eccitato: stabilita una griglia di punti nelle coordinate di interesse si è svolto un calcolo CASSCF su ciascuno di essi.

Le particolari esigenze del calcolo hanno impedito di avvalerci degli algoritmi di scansione già disponibili in *Gaussian* : abbiamo allora ideato il programma ReQuieM (app. A), in grado di percorrere la griglia in modo appropriato e di suddividere il carico computazionale tra diversi calcolatori e cluster con notevole accelerazione della scansione.

Le coordinate importanti, identificate in letteratura e da considerazioni chimiche preliminari, apparivano essere quattro: una torsione, due piramidalizzazioni ed una coordinata di stretching lungo i doppi legami. Prima di affrontare una scansione quadridimensionale con tutti i problemi computazionali e interpretativi che ne sarebbero conseguiti, abbiamo esplorato lo spazio tridimensionale di torsione e due piramidalizzazioni.

Questi primi risultati hanno indicato che una delle due piramidalizzazioni ha effetti trascurabili sulle PES, ed hanno fatto emergere una chiara correlazione tra la torsione e la rimanente piramidalizzazione. Analizzando gli orbitali dello spazio attivo in alcuni punti dalle coordinate caratteristiche è stato possibile formulare una ipotesi sull'origine dell'interazione torsione-piramidalizzazione. L'ipotesi è stata convalidata mediante un modello ridotto con orbitali di Hückel.

Scartata dunque una coordinata di piramidalizzazione, abbiamo definito quella di *stretching unificato* e realizzato una seconda griglia tridimensionale con MOLCAS [22] per ottenere, oltre alle energie, anche i momenti dipolari punto per punto e le cariche.

1.5.2 Ricerca di una forma funzionale fisicamente significante per le PES

Per introdurre l'informazione fisica proveniente da questi calcoli in un programma di dinamica o meccanica molecolare, evitandone però il costo computazionale, non basta una semplice interpolazione delle PES, poiché questi programmi debbono conoscere anche l'accoppiamento adiabatico tra gli stati elettronici e la forma delle superfici diabatiche.

Gli stati elettronici adiabatici, dipendenti in modo discontinuo dalle coordinate nucleari intorno all'intersezione conica, sono stati proiettati su una base diabatica, ottenendo stati diabatici che variano in modo *smooth* in funzione della geometria. Una prima diabatizzazione con il metodo di Stock [18] ha prodotto risultati numericamente accettabili per le energie, ma non compatibili con l'andamento delle cariche e dei momenti dipolari lungo le tre coordinate. Abbiamo quindi scelto l'operatore monoelettronico dipolo elettrico quale grandezza adatta per costruire funzioni elettroniche diabatiche, calcolandone il valore in ogni punto della griglia con MOLCAS 7.

Abbiamo quindi diabatizzato le superfici adiabatiche partendo dai momenti dipolari, ottenendo due superifici diabatiche sostanzialmente differenti dalle precedenti. Queste sono state interpolate con una forma funzionale che ne assicura la corretta periodicità ed un comportamento accettabile entro la regione accessibile dal sistema.

Il fit delle superfici diabatiche è stato implementato in Fortran per l'integrazione con il campo di forze di meccanica molecolare sviluppato da Manuel Dömer e Daniele Passerone per l'intera proteina, Rodopsina.

1.5.3 Calcoli di dinamica semiclassica

Una volta definite le PES adiabatiche e diabatiche diventa possibile simulare la dinamica classica, semiclassica e quantistica del CPP nelle prime centinaia di femtosecondi dopo lo stato eccitato.

La dinamica semiclassica è stata calcolata implementando le forme funzionali per il potenziale sui due stati nel programma `TSH` , scritto da F. Santoro. Un pacchetto d'onda di 10^4 traiettorie è stato fatto evolvere per 2 picosecondi sulle superifci adiabatiche integrando le equazioni di Newton; il surface hopping, cioè la transizione tra S_1 ed S_0 è valutata dall'algoritmo fewest switches di Tully.

Questi primi calcoli andranno in futuro integrati con la dinamica quantistica per definire un protocollo di validazione per metodi di surface hopping semplificati, applicabili alla dinamica di tutta la proteina.

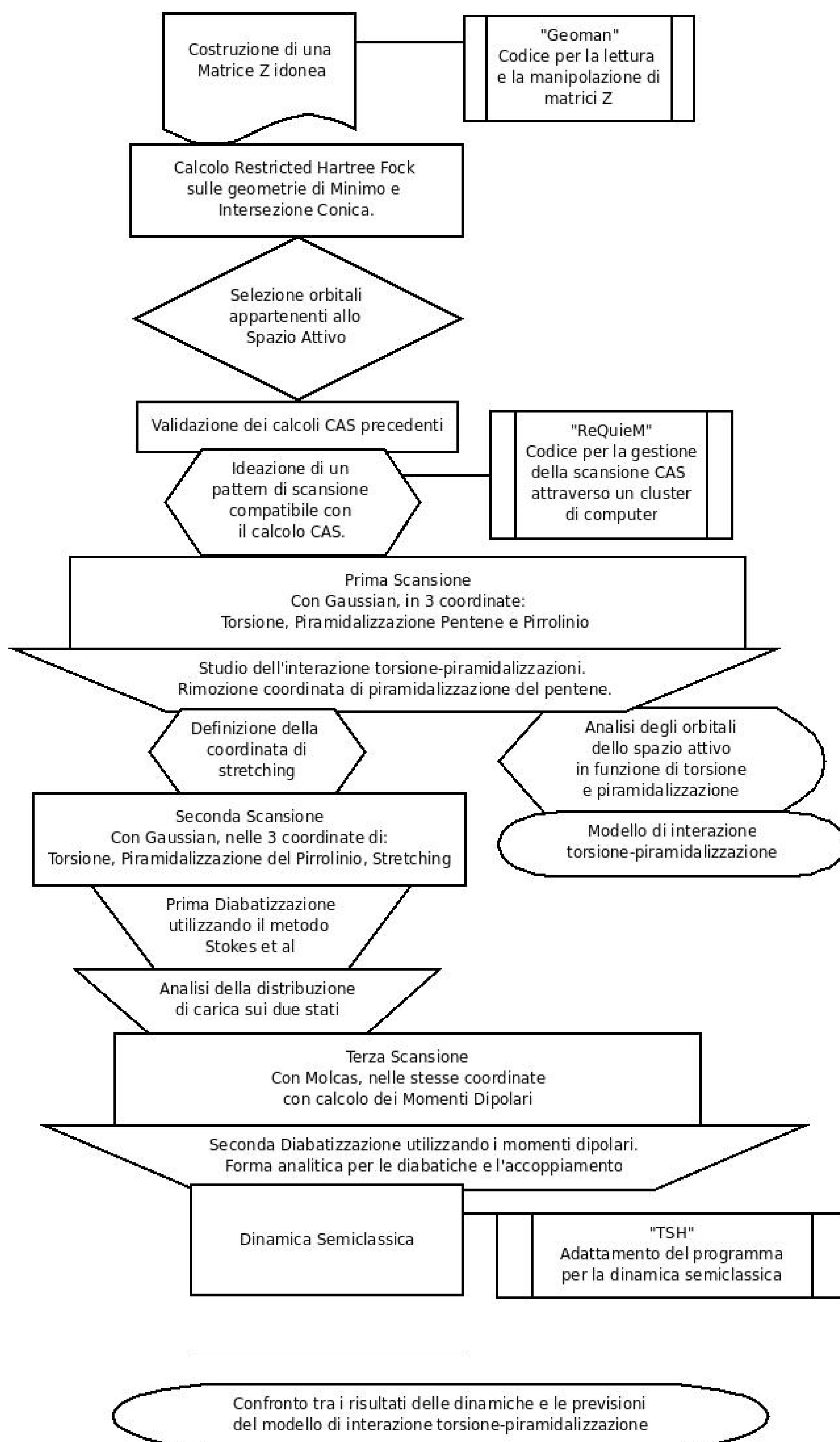


Figura 1.13: Diagramma del lavoro di Tesi

2 Campionamento delle superfici di energia potenziale

Nell'ambito dell'approssimazione di Born-Openheimer (BO) la costruzione della superficie di energia potenziale procede fissando la geometria molecolare, espressa in *coordinate*, a conformazioni diverse, *punti*, facenti parte dello spazio geometrico che si ritiene possa essere esplorato dalla molecola durante il processo di fotoisomerizzazione. Si ottiene così una *griglia* di punti per ciascuno dei quali si calcola poi l'energia degli stati elettronici di interesse.

La pur semplice molecola del 4-(cyclo-pent-2-enyldiene)-3,4-dihydro-2H-pyrrolinium$^+$ (fig.2.1) possiede $3 * 22 - 6 = 60$ gradi di libertà: una ipersuperficie di energia potenziale in un tal numero di dimensioni porrebbe difficoltà interpretative enormi, ma prima ancora, non potrebbe essere calcolata in tempi ragionevoli con le tecnologie attuali. Fortunatamente non è necessario studiare tutto lo spazio geometrico: la griglia includerà solo i gradi di libertà maggiormente coinvolti dalla fotoisomerizzazione, ovvero le nostre *coordinate di reazione* (di seguito chiamate C_{rea}).

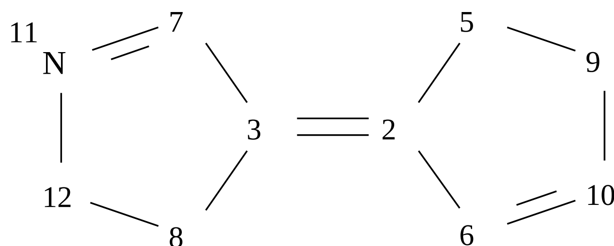


Figura 2.1: La nostra numerazione del CPP (idrogeno e dummies esclusi). Conformazione *trans*. Gli atomi 3,2 sono detti *interanello* o *giunzione*.

2.1 Le coordinate di reazione

Alcune informazioni basilari sulle coordinate significative per la fotoisomerizzazione del CPP possiamo dedurle dal tipo di reazione in oggetto. Ad esempio, possiamo da subito osservare che l'angolo diedro tra i piani formati dai due anelli dovrà percorrere 180° per portare la molecola dalla forma Trans a quella Cis.

Poiché l'asse torsionale è un doppio legame, questi dovrà rompersi e quindi allungarsi per consentire la torsione tra gli anelli. Il legame 3=2 fa parte di un sistema π coniugato, quindi tutta la catena deve riorganzizzarsi per ridistribuire i due elettroni in eccesso, accorciando i legami singoli 7-3, 2-6 ed estendendo 11=7 e 6=10.

A conferma di questa prima intuizione chimica, è stato proposto da diversi autori [3,18,25,36,42] su basi sperimentali e teoriche che la dinamica successiva alla fotoeccitazione del retinale e affini

(di cui CPP è modello) proceda prima lungo gli stretching coniugati, e solo in seguito lungo la torsione che conduce all'intersezione conica.

Il sistema π possiede altri due importanti gradi di libertà: le piramidalizzazioni degli orbitali sp2 degli atomi di giunzione 3 e 2. L'importanza della piramidalizzazione nella fotoisomerizzazione di sistemi π delocalizzati è stata evidenziata in [2, 24, 36]. Già nel 2000 Ben-Nun e Martinez [2] avevano calcolato le superfici di energia potenziale per l'isomerizzazione dell'etilene, attribuendo alla piramidalizzazione dei due atomi di carbonio un ruolo fondamentale per il raggiungimento dell'intersezione conica. Estendendo il modello nel 2002 Olivucci [36] ha svolto calcoli *ab initio* sul sistema π isolato, il catione Z-penta-3,5-dieniminio, osservando che un segmento del cammino di fotoisomerizzazione presentava un accoppiamento tra torsione e piramidalizzazione dei due C sull'asse rotazionale. In [24] è stata poi studiata sperimentalmente e teoricamente la fotoisomerizzazione del 4-Me(C_6H_9)CHF, evidenziando una notevole correlazione tra la coordinata torsionale lungo la quale avviene la reazione, e quella di piramidalizzazione.

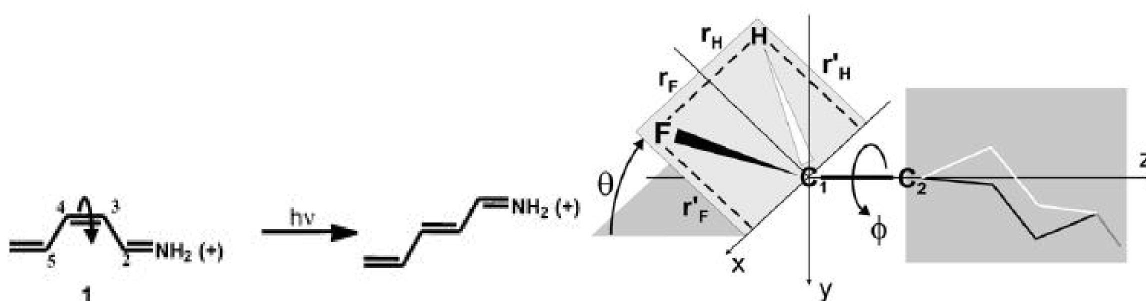


Figura 2.2: Sinistra: asse torsionale del Z-penta-3,5-dieniminio [36] / Destra: Coordinata di piramidalizzazione per il 4-Me(C_6H_9)CHF [24]

In base a queste informazioni definiamo un sistema di quattro coordinate di reazione, C_{rea}:

- **Lo stretching (Z)** esprime la variazione delle distanze di legame degli atomi del sistema π
- **La torsione (X)** è l'angolo di isomerizzazione
- **Le piramidalizzazioni** di pentene ($\mathbf{P}_2$) e pirrolinio ($\mathbf{P}_3$), indicano la deformazione della geometria planare sp2 degli atomi 3 e 2.

Per poter svolgere simulazioni di dinamica determiniamo la massa o il momento d'inerzia associati a queste coordinate, assumendo in prima istanza che essa non dipenda dalle coordinate e che i termini di accoppiamento nell'Hamiltoniano cinetico siano trascurabili.

Vale la pena di notare che queste approssimazioni si applicano solo alla dinamica *esplorativa* sul nostro modello a dimensionalità ridotta; infatti le traiettorie di dinamica molecolare QM/MM della proteina condotte dai nostri collaboratori [6] sono calcolate in coordinate cartesiane senza dunque introdurre alcuna approssimazione sull'Hamiltoniano cinetico.

2.1.1 Definizione dello Stretching, Z

Da una precedente pubblicazione del nostro gruppo di ricerca [42] sono note alcune strutture rilevanti per la fotoisomerizzazione del CPP: la geometria di minimo energetico sullo stato fondamentale (trans), l'Intersezione Conica (CI), la geometria cis, e due stati di transizione (TS1,2) o minimi locali sullo stato fondamentale.

Confrontando i due punti più significativi per la reazione in oggetto, cioè trans e CI, troviamo conferma delle ipotesi riguardo lo stretching: il legame 3=2 (B2) si allunga da 1.356 a 1.446; simile sorte spetta agli altri doppi legami, mentre i legami singoli si accorciano da 1.44 ad 1.39 (dati in tab.2.1).

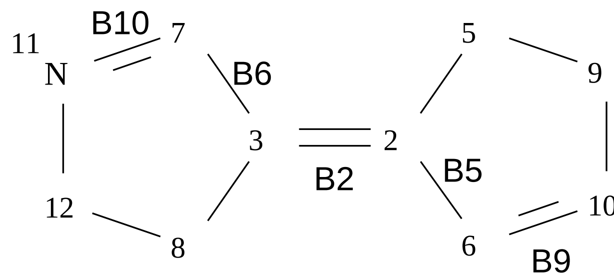


Figura 2.3: Nomenclatura dei legami sul sistema π

Chiamiamo le 5 distanze interatomiche C_Z che legano il sistema π come mostrato in figura 2.1.1, e definiamo una coordinata di stretching **alternato Z** tale che:

- Per Z=0, tutte le distanze assumono i valori della geometria ($\vec{C}$) trans:

  $\bar{C}_{trans} = \{B10_{trans}, B6_{trans}, B2_{trans}, B5_{trans}, B9_{trans}\}$

- Per Z=1, assumono i valori della CI:

  $\bar{C}_{ci} = \{B10_{CI}, B6_{CI}, B2_{CI}, B5_{CI}, B9_{CI}\}$

- Per 0<Z<1 le distanze variano linearmente con Z tra il valore trans e quello CI; per Z>1 e Z<0 si estrapola lo stesso andamento.

Introduciamo un vettore $\mathbb{k}$ dato dalla differenza tra $\bar{C}_{ci}$ e $\bar{C}_{trans}$:

$$\begin{aligned}\mathbb{k} = \bar{C}_{ci} - \bar{C}_{trans} = &\{B10_{CI} - B10_{trans}, B6_{CI} - B6_{trans},\\ &B2_{CI} - B2_{trans}, B5_{CI} - B5_{trans}, B9_{CI} - B9_{trans}\}\end{aligned} \tag{2.1}$$

La coordinata di reazione Z definisce una geometria $C(\bar{Z})$ secondo l'equazione della retta:

$$\bar{C}(Z) = \bar{C}_{trans} + Z * \mathbb{k} \tag{2.2}$$

Il valore di Z può essere ricavato da una geometria appartenente alla retta $\bar{C}(Z)$ tramite:

$$Z = \frac{(\bar{C}(Z) - \bar{C}_{trans}) \cdot \mathbb{k}}{\mathbb{k}^2} \tag{2.3}$$

L'eq.2.3 perde di significato per qualsiasi geometria non appartenga a $\bar{C}(Z)$.

In tabella 2.1 sono riportate le distanze di legame per le geometrie Trans e CI con le loro differenze, ovvero gli elementi $\Bbbk_i$ dell'eq.2.1. Il segno positivo di $\Bbbk_i$ per i legami doppi (B10,B2,B5) e negativo per quelli singoli (B6,B5) indica lo scambio di ordine di legame; la variazione di distanza più consistente (più del doppio della media degli altri) è sul legame interanello $3 \backsimeq 2$ attorno al quale il CPP isomerizza.

Var	Trans	CI	CI-Trans
B10	1.28756	1.32287	0.03531
B6	1.43415	1.39227	-0.04188
B2	1.35570	1.44601	0.09031
B5	1.45774	1.39907	-0.05866
B9	1.34658	1.37626	0.02969

Tabella 2.1: Distanze di legame sul sistema π e coefficienti c_Z

Massa associata allo stretching Z

Lo stretching Z è una coordinata interna: per ricavare la massa associata al moto lungo Z abbiamo applicato il metodo esposto in "Molecular Vibrations" ([61], cap. 4), dove sono trattate vibrazioni molecolari in coordinate interne.

Consideriamo una distanza di legame $s^k, k \in$ (B10,B6,B2,B5,B9) ed esprimiamola in funzione delle coordinate cartesiane di spostamento χ_i degli atomi della molecola:

$$s^k = \sum_i B_i^k \chi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} B_{i,j}^k \chi_i \chi_j + \text{termini superiori} \tag{2.4}$$

I coefficienti $B_i^k, B_{i,j}^k$ sono determinati dalla geometria molecolare e stabiliscono come la lunghezza di legame varia in funzione delle coordinate cartesiane. Se assumiamo variazioni di posizione molto piccole possiamo trascurare i termini di ordine superiore e scrivere l'eq.2.4 in forma matriciale:

$$s = \mathbb{B}\overline{x} \tag{2.5}$$

Includendo in s le sei coordinate mancanti per descrivere traslazione e rotazione, l'eq.2.5 diventa invertibile:

$$\overline{x} = \mathbb{B}^{-1} s \tag{2.6}$$

Ora possiamo scrivere l'energia cinetica in coordinate interne:

$$2T = \dot{\chi}^\dagger \mathbb{M} \dot{\chi} = \dot{s}^\dagger \mathbb{B}^{-1\dagger} \mathbb{M} \mathbb{B}^{-1} \dot{s} = \dot{s}^\dagger \mathbb{G}^{-1} \dot{s} \tag{2.7}$$

$$\mathbb{G}^{-1} = \mathbb{B}^{-1\dagger} \mathbb{M} \mathbb{B}^{-1} \tag{2.8}$$

$$\mathbb{M}_{i_s, j_{x_k, y_k}} = m_k \tag{2.9}$$

dove la matrice diagonale $\mathbb{M}$ contiene le masse m_k dei 6 atomi e $\mathbb{G}^{-1}$ è la matrice energia cinetica

in coordinate interne. Dalla matrice $\mathbb{G}$ si ricavano le masse associate agli stretching, ma prima occorre definire la matrice dei coefficienti $\mathbb{B}$ e quella delle masse $\mathbb{M}$.

Assumiamo che lo stretching avvenga su un piano, e impieghiamo così solo due dimensioni (x,y) per definire χ_i. Trascuriamo inoltre gli accoppiamenti con tutte le altre coordinate interne. La matrice $\mathbb{B}$ ha sei righe: una per ogni lunghezza di legame r; e dodici colonne: due (x e y) per ogni atomo. I coefficienti $B_{i,j}$ per ciascuna distanza di legame sono calcolati dalla posizione dei due atomi a,b tra cui è definita:

$$\begin{aligned} &B_{i_k,j_{x_a}} = -\frac{\Delta^x_{ab}}{r_{ab}} \quad B_{i_k,j_{y_a}} = -\frac{\Delta^y_{ab}}{r_{ab}} \\ &B_{i_k,j_{x_b}} = \frac{\Delta^x_{ab}}{r_{ab}} \quad B_{i_k,j_{y_b}} = \frac{\Delta^y_{ab}}{r_{ab}} \\ &\Delta^x_{ab} = x_a - x_b \\ &\Delta^y_{ab} = x_a - x_b \end{aligned} \tag{2.10}$$

dove i_k è la riga corrispondente ad una lunghezza di legame s^k, j_{x_a} è l'indice di colonna associato alla coordinata x dell'atomo a, j_{x_b} per l'atomo b.

La matrice $\mathbb{B}$ nell'insieme risulta:

$$\mathbb{B} = \begin{pmatrix} -\frac{\Delta^x_{1,2}}{r_{1,2}} & -\frac{\Delta^y_{1,2}}{r_{1,2}} & \frac{\Delta^x_{1,2}}{r_{1,2}} & \frac{\Delta^y_{1,2}}{r_{1,2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\Delta^x_{2,3}}{r_{2,3}} & -\frac{\Delta^y_{2,3}}{r_{2,3}} & -\frac{\Delta^x_{2,3}}{r_{2,3}} & -\frac{\Delta^y_{2,3}}{r_{2,3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\Delta^x_{3,4}}{r_{3,4}} & -\frac{\Delta^y_{3,4}}{r_{3,4}} & \frac{\Delta^x_{3,4}}{r_{3,4}} & \frac{\Delta^y_{3,4}}{r_{3,4}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\Delta^x_{4,5}}{r_{4,5}} & -\frac{\Delta^y_{4,5}}{r_{4,5}} & \frac{\Delta^x_{4,5}}{r_{4,5}} & \frac{\Delta^y_{4,5}}{r_{4,5}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\Delta^x_{5,6}}{r_{5,6}} & -\frac{\Delta^y_{5,6}}{r_{5,6}} & \frac{\Delta^x_{5,6}}{r_{5,6}} & \frac{\Delta^y_{5,6}}{r_{5,6}} \end{pmatrix} \tag{2.11}$$

La matrice $\mathbb{M}$ si costruisce secondo lo stesso schema.

Calcoliamo $\mathbb{G}$ da $\mathbb{B}\mathbb{M}^{-1}\mathbb{B}^{\dagger}$. Considerando alcuni vincoli geometrici:

$$\begin{aligned} &(\Delta^x_{1,2})^2 + (\Delta^y_{1,2})^2 = r^2_{1,2} \qquad &&(\Delta^x_{2,3})^2 + (\Delta^y_{2,3})^2 = r^2_{2,3} \\ &(\Delta^x_{3,4})^2 + (\Delta^y_{3,4})^2 = r^2_{3,4} &&(\Delta^x_{4,5})^2 + (\Delta^y_{4,5})^2 = r^2_{4,5} \\ &(\Delta^x_{5,6})^2 + (\Delta^y_{5,6})^2 = r^2_{5,6} &&\frac{\Delta^x_{1,2}\Delta^x_{2,3} + \Delta^y_{1,2}\Delta^y_{2,3}}{r_{1,2}r_{2,3}} = \cos\frac{2\pi}{3} \\ &\frac{\Delta^x_{2,3}\Delta^x_{3,4} + \Delta^y_{2,3}\Delta^y_{3,4}}{r_{3,4}r_{2,3}} = \cos\frac{2\pi}{3} &&\frac{\Delta^x_{4,5}\Delta^x_{3,4} + \Delta^y_{4,5}\Delta^y_{3,4}}{r_{4,5}r_{3,4}} = \cos\frac{2\pi}{3} \\ &\frac{\Delta^x_{5,6}\Delta^x_{4,5} + \Delta^y_{5,6}\Delta^y_{4,5}}{r_{5,6}r_{4,5}} = \cos\frac{2\pi}{3} \end{aligned}$$

$\mathbb{G}$ si riduce a:

$$\mathbb{G} = \begin{pmatrix} \mu_C + \mu_N & \mu_C/2 & 0 & 0 & 0 \\ \mu_C/2 & 2\mu_C & -\mu_C/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\mu_C/2 & 2\mu_C & \mu_C/2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_C/2 & 2\mu_C & \mu_C/2 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_C/2 & 2\mu_C \end{pmatrix} \tag{2.12}$$

dove $\mu_C = m_C^{-1}$, $\mu_N = m_N^{-1}$, con la massa di carbonio e azoto in unità di massa atomiche a.m.u.

Definiamo ora una base completa data da Z e 4 coordinate ortogonali $Z_s, s = 2,3,4,5$. In tal modo abbiamo definito uno spazio in cinque dimensioni di cui gli Z_s, dopo normalizzazione, costituiscono gli assi. Z_1 è il vettore delle differenze definito in tab.2.1, mentre gli Z_s ortogonali sono stati calcolati da M. Döemer in [6] tramite una procedura Gram-Schmidt e risultano, normalizzati:

$$
\begin{aligned}
&Z = (0.281399, -0.337679, 0.723598, -0.474359, 0.241199)\\
&Z_2 = (0.718875, 0.694218, 0.028819, -0.0188925, 0.00960634)\\
&Z_3 = (-0.0555096, 0.0555096, 0.588606, 0.803436, -0.0432542)\\
&Z_4 = (0.297245, -0.297245, -0.313073, 0.313073, 0.791999)\\
&Z_5 = (-0.559104, 0.559104, 0.176362, -0.176362, 0.559104)\\
&\mathbb{Z} = (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5)^\dagger
\end{aligned}
\tag{2.13}
$$

Trasformiamo ora $\mathbb{G}$ nelle nostre coordinate Z_s e sostituiamo le masse numeriche:

$$
\mathbb{G}' = \mathbb{Z}^\dagger \mathbb{G} \mathbb{Z} =
$$
$$
\begin{pmatrix}
0.140029 & -0.0264271 & 0.029745 & -0.000986697 & -0.0197066\\
-0.0264271 & 0.200375 & -0.0157034 & 0.00668786 & -0.00127491\\
0.029745 & -0.0157034 & 0.200163 & 0.0327323 & 0.00353748\\
-0.000986697 & 0.00668786 & 0.0327323 & 0.162992 & 0.0313799\\
-0.0197066 & -0.00127491 & 0.00353748 & 0.0313799 & 0.117869
\end{pmatrix}
$$

Come massa associata alla coordinata Z scegliamo l'inverso del primo elemento diangonale di $\mathbb{G}'$, trascurando così le altre coordinate ortogonali, che rimangono fisse nel nostro modello, nonché qualsiasi accoppiamento:

$$
m_Z = 1/\mathbb{G}'_{1,1} = 7.14138amu, \quad 7.14138amu\frac{1836.1515au}{1.007825amu} = 13010.8au \tag{2.14}
$$

2.1.2 Definizione delle Piramidalizzazioni, P_2, P_3

Le analisi dei già citati [2, 24, 36] suggeriscono di costruire le coordinate di reazione intorno agli atomi 2 e 3 per descrivere la deviazione dalla planarità dei legami formati dagli atomi interanello con i tre atomi vicinali, indice del progressivo cambio di ibridazione sp2 → sp3.

Inoltre in [36] è stata verificata per il CPP l'esistenza di una linea di intersezione conica, *intersection seam*, lungo la quale la differenza tra l'energia dei due stati è nulla e che porta dal punto Frank-Condon alla CI ed al Cis distorcendo la planarità degli anelli attorno agli atomi 2,3.

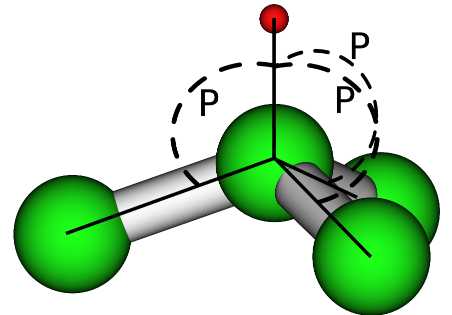


Figura 2.4: Definizione dell'atomo fittizio e della coordinata P

Per ottenere una coordinata perfettamente indipendente da

quella di stretching e di torsione è stato necessario introdurre
due *atomi fittizi* 1 e 4 (dummy atoms) associati a quelli giunzione (2 e 3) definiti in modo che i tre angoli (P_n) dummy-giunzione-vicinale siano identici.

Dato un atomo giunzione G= (x_G, y_G, z_G) e tre atomi vicinali A,B,C, si definiscono:

$$O = (0,0,0) \quad \vec{G} = \overline{OG} \quad \vec{A} = \overline{GA} \quad \vec{B} = \overline{GB} \quad \vec{C} = \overline{GC} \quad \vec{F} = \overline{GF}$$
$$\vec{R}_A = \frac{\vec{G} - \vec{A}}{|\vec{G} - \vec{A}|}$$
$$\vec{R}_B = \frac{\vec{G} - \vec{B}}{|\vec{G} - \vec{B}|}$$
$$\vec{R}_C = \frac{\vec{G} - \vec{C}}{|\vec{G} - \vec{C}|}$$
$$d = |\vec{G} - \vec{F}| = 1 \quad \textit{distanza arbitraria}$$

L'incognito atomo fittizio F associato a G dovrà soddisfare il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{aligned} \vec{R}_A \cdot \vec{R}_F &= \cos P_G \\ \vec{R}_B \cdot \vec{R}_F &= \cos P_G \\ \vec{R}_C \cdot \vec{R}_F &= \cos P_G \end{aligned} \tag{2.15}$$

Il sistema può essere risolto in forma matriciale introducendo la matrice $\mathbb{S}$ degli atomi vicinali e $\mathbb{K}$ dei termini noti, quindi moltiplicando l'inverso di $\mathbb{S}$ per $\mathbb{K}$, come mostrato in eq.2.16.

$$\mathbb{S} = \begin{pmatrix} x_A & y_A & z_A \\ x_B & y_B & z_B \\ x_C & y_C & z_C \end{pmatrix} \quad \mathbb{K} = \begin{pmatrix} \cos P_G \\ \cos P_G \\ \cos P_G \end{pmatrix} \quad \mathbb{F} = \begin{pmatrix} x_F \\ y_F \\ z_F \end{pmatrix}$$
$$\mathbb{S} \cdot \mathbf{F} = \ \mathbf{K}$$
$$\mathbb{F} = \mathbf{S}^{-1} \ \mathbf{K} \tag{2.16}$$

Il sistema diventa irrisolvibile qualora A,B,C,G siano complanari; si applica allora banalmente:

$$F = \frac{\vec{R}_A \times \vec{R}_B}{|\vec{R}_A \times \vec{R}_B|}$$

Le coordinate P hanno valore 90° per piramidalizzazioni nulle; <90° per distorsioni verso il dummy; >90° per distorsioni opposte (in fig.2.4 è mostrato un angolo P>90°).

L'intersection seam presente nella molecola a 3N-6 gradi di libertà lungo le piramidalizzazioni, viene ben approssimato dal nostro modello con linee di quasi-degenerazione in prossimità dell'intersezione conica, vedi sez.2.4.3.

Momento d'inderzia associato alla piramidalizzazione P_3

Il momento d'inerzia associato alla coordinata di piramidalizzazione è il momento d'inerzia ridotto calcolato per una rotazione rigida attorno ad un asse perpendicolare a 3,2. L'asse è complanare all'anello del pentene e passante per 2 per la coordinata P_2; giace invece sullo stesso piano dell'anello pirrolinico e passa per 3 per la coordinata P_3.

I due momenti d'inerzia $I_a^{Ax_n}, I_b^{Ax_n}$ sono calcolati l'uno per l'anello cui appartiene n per cui passa l'asse di rotazione Ax_n; l'altro per l'anello per cui non passa l'asse: a, b ∈ (pi=pirrolinio,pe=pentene). I momenti d'inerzia ridotti sono allora:

$$\begin{aligned}
I_{pi}^{Ax_3} &= \sum_i^{pi} m_i \; r_{i,Ax_3}^2, \quad I_{pi}^{Ax_2} = \sum_i^{pi} m_i \; r_{i,Ax_2}^2 \\
I_{pe}^{Ax_3} &= \sum_i^{pe} m_i \; r_{i,Ax_2}^2, \quad I_{pe}^{Ax_2} = \sum_i^{pe} m_i \; r_{i,Ax_2}^2 \\
I^{P_2} &= \frac{I_{pe}^{Ax_2} \;\; I_{pi}^{Ax_2}}{I_{pe}^{Ax_2} + I_{pi}^{Ax_2}} \\
I^{P_3} &= \frac{I_{pe}^{Ax_3} \;\; I_{pi}^{Ax_3}}{I_{pe}^{Ax_3} + I_{pi}^{Ax_3}}
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Solo il momento d'inerzia per l'asse P_3 è stata calcolata per motivi che verranno spiegati in sez.2.4.5.

$$I^{P_3} = 66.71au \tag{2.18}$$

2.1.3 Definizione della Torsione, X

È la coordinata di isomerizzazione: all'intersezione conica (CI) i due anelli giacciono su piani perpendicolari, e la loro planarità è pressoché conservata - come in trans ed in cis dove sono inoltre complanari. Questo suggerisce che la coordinata di torsione dovrebbe essere in grado di muovere gli anelli *intatti*, senza possibilità di introdurre o dipendere da eventuali distorsioni.

Come mostrato in fig.2.5 X è definita come l'angolo diedro 1-2-3-4, ovvero l'angolo tra il piano in cui giacciono 1,2,3 e quello passante per 2,3,4.

La coordinata di torsione X sarà dunque:

- **X=180°** per la geometria trans, il minimo energetico allo stato fondamentale
- **X=0°** in geometria cis
- **X≃90°** alla intersezione conica
- Nel corso della isomerizzazione andrà dunque da 180° a 0°

Momento d'inerzia associato alla torsione X

Il momento d'inerzia ridotto associato alla torsione è calcolato per la rotazione dei due anelli attorno all'asse 2,3. Come nel caso della piramidalizzazione, definiamo due momenti d'inerzia

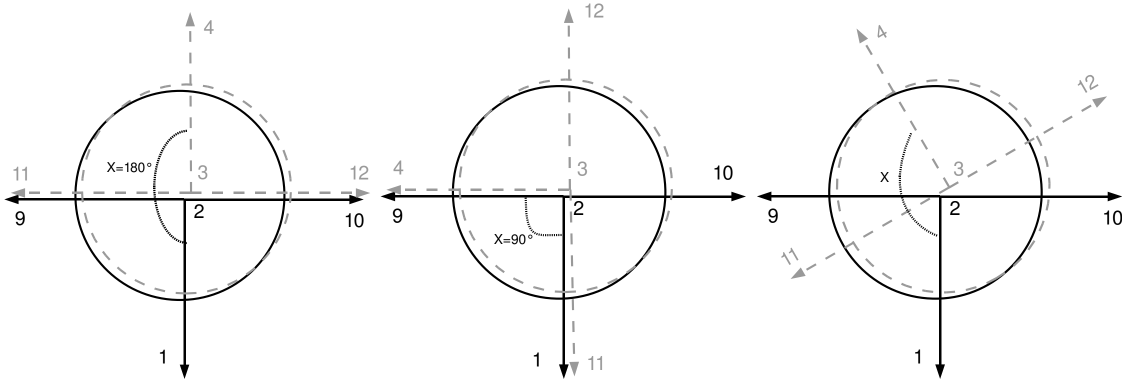


Figura 2.5: Proiezioni di Newman raffiguranti l'angolo di torsione. Da sinistra: geometria trans, CI, angolo X

relativi ai due anelli separati, ma in questo caso rispetto ad un asse soltanto (2,3), quindi ricaviamo il momento d'inerzia ridotto:

$$I_{pi} = \sum_i^{pi} m_i\ r_i^2 \quad I_{pe} = \sum_i^{pe} m_i\ r_i^2 \quad I^X = \frac{I_{pe}\ \ I_{pi}}{I_{pe} + I_{pi}} \tag{2.19}$$

Risulta per la torsione un momento d'inerzia ridotto di:

$$I^X = 260.9au \tag{2.20}$$

Anche per I_X, come già per I_{P_3}, si è trascurata la dipendenza dalle altre coordinate di reazione per mantenere semplice il modello.

2.1.4 Architettura della Matrice $\mathcal{Z}$

Il formato predefinito da *Gaussian* per esprimere la geometria molecolare con coordinate interne è la Matrice $\mathcal{Z}$. Ciascuna riga descrive un atomo, al quale ci si riferisce con il numero di riga λ_n (*riferimento*). Le posizioni relative sono individuate da *variabili* di tre tipi: distanze tra due atomi, angoli tra tre atomi e diedri tra quattro. Una riga è composta da una etichetta atomica nella prima colonna (C,N,H, etc) e fino a tre coppie (riferimento ad atomo precedente λ_{n-i}; nome della variabile) nelle colonne successive, come segue:

1. Riga 1: contiene l'etichetta dell'**origine** λ_1, e nessun'altra colonna.
2. Riga 2: etichetta dell'atomo λ_2; riferimento all'origine λ_1, variabile **distanza** tra λ_1 e λ_2.
3. Riga 3: etichetta dell'atomo 3; riferimento a 1 o 2 λ_a, distanza 3-λ_b; riferimento all'atomo rimanente (λ_c), variabile **angolo** tra gli atomi 3 - λ_a - λ_b.
4. Riga N: etichetta dell'atomo N; riferimento a qualsiasi a<N-1 (λ_a), distanza N - λ_a; riferimento ad altro atomo (λ_b), angolo tra gli atomi N - λ_a - λ_b; riferimento λ_c, variabile **angolo diedro** tra N - λ_a - λ_b - λ_c.

Specificati tutti gli atomi con le loro variabili distanza, angolo, diedro, sono poi elencate tutte le variabili con i loro valori, che determinano di fatto la geometria della molecola. In tabella

λ	Et.	Distanza	Angolo	Diedro
1	X			
2	C	1 B1		
3	C	2 B2	1 A2	
4	X	3 B3	2 A3	1 D3
5	C	2 B4	1 A4	3 D4
6	C	2 B5	1 A5	3 D5
7	C	3 B6	4 A6	2 D6
8	C	3 B7	4 A7	2 D7
9	C	5 B8	2 A8	6 D8
10	C	6 B9	2 A9	5 D9
11	N	7 B10	3 A10	8 D10
12	C	8 B11	3 A11	7 D11
13	H	5 B12	2 A12	6 D12
14	H	5 B13	2 A13	6 D13
15	H	9 B14	5 A14	2 D14
16	H	9 B15	5 A15	2 D15
17	H	10 B16	6 A16	2 D16
18	H	6 B17	2 A17	5 D17
19	H	7 B18	3 A18	8 D18
20	H	11 B19	7 A19	3 D19
21	H	12 B20	8 A20	3 D20
22	H	12 B21	8 A21	3 D21
23	H	8 B22	3 A22	7 D22
24	H	8 B23	3 A23	7 D23

Tabella 2.2: Matrice $\mathcal{Z}$ per il CPP

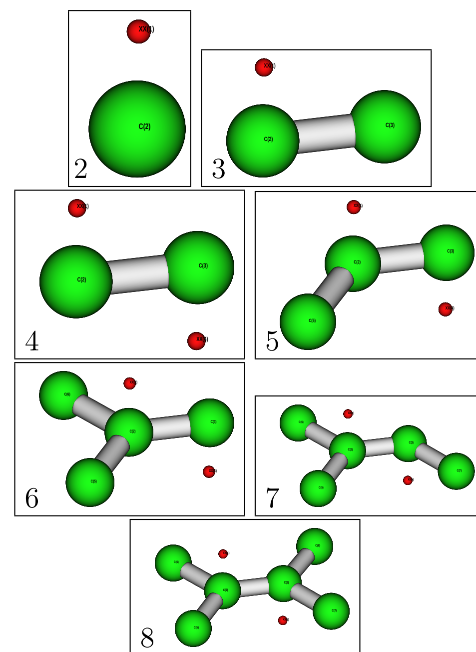


Figura 2.6: I primi 8 atomi definiti nella Matrice $\mathcal{Z}$ contengono la coordinata di torsione e le due di piramidalizzazione

2.2 è riportata la Matrice $\mathcal{Z}$ che abbiamo scritto per il CPP (omettendo la l'assegnazione delle variabili).

La matrice è stata progettata per separare al meglio le 4 coordinate di reazione. La torsione è indicata dal diedro D3; P_3 è uno qualsiasi dei tre angoli equivalenti A3,A7,A6 e, similmente, P_2 è uno tra A2,A4,A5. Z è composta dalle distanze B10,B6,B2,B5,B9 come spiegato in 2.1.1

Ogni atomo nella matrice necessita di 3 punti di riferimento, che abbiamo scelto tra quelli utilizzati per definire le coordinate in modo da non introdurre distorsioni indesiderate negli anelli. Pertanto gli atomi degli anelli sono definiti rispetto a quelli di giunzione ed adiacenti: in tal modo torsione e piramidalizzazione muovono gli anelli intatti, assieme agli atomi di idrogeno (fig.2.1.4).

La Matrice $\mathcal{Z}$ così costruita è stata sottoposta ad alcune verifiche prima di utilizzarla nella costruzione di griglie di punti.

2.1.5 Separazione torsione-piramidalizzazione

L'introduzione degli atomi fittizi e le relative coordinate $P_{3,2}$ e X sono state verificate su alcune strutture generate da Sinicropi et al. [42]. Al fine di descrivere la linea d'intersezione (intersection seam) erano stati determinati punti di degenerazione S_1/S_0 al variare dell'angolo diedro Ada=8-3-2-5, in modo da introdurre una torsione tra i due anelli. Le strutture erano poi state ottimizzate

per localizzare una struttura in cui S_1 e S_0 fossero degeneri, mantenendo però *congelato* detto diedro Ada.

Abbiamo tradotto quelle conformazioni nella nostra $\mathfrak{Matrice}$ $\mathcal{Z}$, calcolando le nuove coordinate C_{rea}, riportate in tabella 2.3.

Ada°	X°	P_3°	P_2°	B2 Å (Z_{B2})
30°	76.800976	104.309053	80.79383	1.479194 (1.3674)
50°	83.072541	100.282872	83.37497	1.466258 (1.2242)
70°	85.978797	96.14375	88.08703	1.448354 (1.0259)
90°	89.300419	90.371070	90.736932	1.446953 (1.0104)
110°	92.187290	84.888504	93.742263	1.442436 (0.9604)
130°	95.286704	80.077191	97.473134	1.465927 (1.2205)
150°	102.254183	76.386980	99.823974	1.485567 (1.4380)
CI: 87.431°	89.536010	89.871629	90.989663	1.44601 (1)
Trans: 179.948°	179.983774	89.990184	90.007949	1.35570 (0)

Tabella 2.3: Espressione nelle nuove coordinate C_{rea}. Lo stretching non può essere definito, quindi è riportato il valore del legame interanello B2 e l'inverso di eq.2.2

Si nota che le strutture lungo l'intersection seam sono caratterizzate da coordinate X, P_2 e P_3 con variazioni decisamente inferiori rispetto a quella dell'angolo Ada: nel calcolo con vincolo Ada=30°, cioè -60° rispetto alla CI, l'ottimizzazione porta la torsione a -14° e le piramidalizzazioni a P_2+14° e P_3-10°. Con il vincolo Ada=150° le differenze con le coordinate della CI di minima energia sono anche minori.

L'ottimizzazione vincolata dell'intersezione conica, dunque, riarrangia la torsione e le piramidalizzazioni come da noi definite in modo da portarle verso valori prossimi alla CI di minima differenza energetica tra i due stati elettronici, ovvero X e $P_{2,3}$=90°, pur conservando l'angolo Ada.

Questa ridistribuzione della deformazione tra X e $P_{2,3}$ testimonia l'efficace disaccoppiamento tra le tre coordinate da noi scelte, e conferma il senso fisico dei loro punti di equilibrio: possiamo supporre che quanto più la molecola si avvicina a X=90°,$P_{2,3}$=90°, tanto più si approssima ad una intersezione conica.

2.1.6 Correzione dei diedri esterni agli anelli

L'esplorazione delle geometrie al variare di torsione e piramidalizzazione ha permesso di individuare un difetto importante nella $\mathfrak{Matrice}$ $\mathcal{Z}$.

In figura 2.7 è riportata la struttura trans con una piramidalizzazione su 2, P_2=110°. Si osservi la deformazione del legame 9-10, che dai 1.50548Å a P_2=90° passa a soli 1.14925Å: ciò è dovuto alla definizione della $\mathfrak{Matrice}$ $\mathcal{Z}$.

Essa è concepita per esprimere le posizioni atomiche utilizzando solo le variabili indispensabili, e la distanza 9-10 è ridondante visto che sia l'atomo 9 che l'atomo 10 sono già definiti (9 rispetto a 5,2,6; 10 rispetto a 6,2,5). Tale distanza viene dunque calcolata conseguentemente alle posizioni di questi atomi, ed in particolare il problema riscontrato tra 9,10 può essere ricondotto agli atomi 5 e 6 che compaiono nelle definizioni di tutti i C dell'anello.

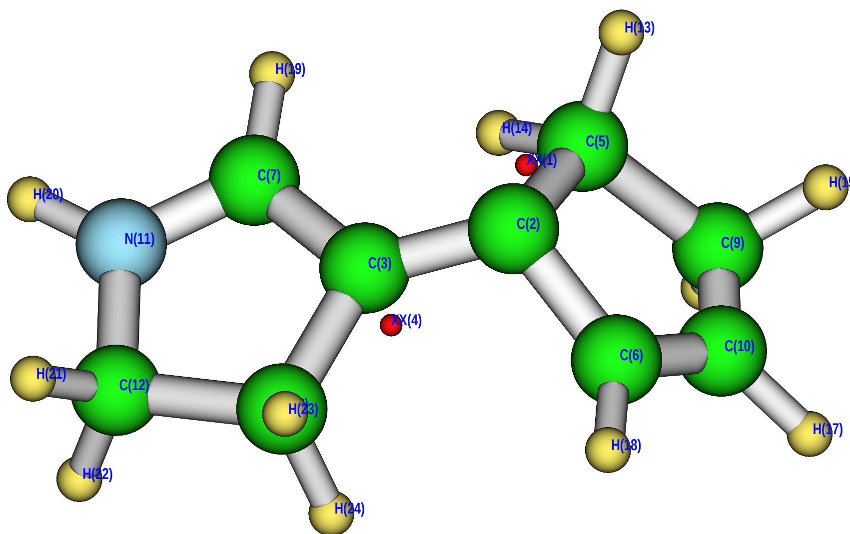


Figura 2.7: Distorsione sul legame 9-10 provocata da P_2

L'atomo 5 è definito dalla distanza B4 rispetto al 2, dall'angolo A4(=P_2) formato con 2 ed il dummy 1, ed infine dal diedro D4 tra il piano 5,2,1 ed il piano 1,2,3. Il 6 è definito con la distanza B5 sempre rispetto a 2, l'angolo A5=P_2 ed il diedro D5 tra il piano 6,2,1 e ancora il piano 1,2,3.

I diedri D4 e D5 sono detti *angoli diedri esterni agli anelli*, o solo diedri esterni. Ciò che accade quando si stabilisce $P_2 \neq 90°$ è che gli atomi 5 e 6 si debbono trovare sempre su un piano avente angoli diedri D4 e D5 fissi rispetto al piano 1,2,3, come schematizzato in figura 2.8.

S'immagini l'atomo 2 al centro della sfera, la quale rappresenta la condizione di distanza di 5 e 6 dall'atomo 2 ponendo che sia uguale per i due atomi, ovvero B4=B5. Il piano verde è il riferimento 1,2,3 mentre in blu e rosso sono disegnati i piani su cui gli atomi 5 e 6 sono vincolati dai diedri D4 e D5. Gli atomi 5 e 6 possono allora trovarsi solo sulle curve di intersezione tra i piani rosso e blu e la sfera, a seconda dell'angolo di piramidalizzazione. Per P_2=90° l'angolo 5-2-6 è massimo, mentre è nullo per P_2=0°. È come se 5,6 si trovassero all'estremità delle stecche di un ombrello: quando è aperto l'angolo tra le stecche è massimo per tendere il tessuto; man mano che si chiude le stecche si avvicinano fino a toccarsi, e l'ombrello ritrova posto nello zaino.

La contrazione dell'anello con avvicinamento di 9-10 non solo introduce un accoppiamento tra piramidalizzazione e stretching, ma si ripercuote sull'energia provocando un aumento ripidissimo in funzione di P_2.

Tuttavia nel corso della nostra reazione è ragionevole pensare che la distanza 9-10 non venga affatto coinvolta poiché estranea al sistema π. Il problema viene risolto imponendo D4=D5 e ricalcolandoli in modo da mantenere fisso l'angolo interno 5-2-6 indefinito in $\mathfrak{Matrice}\ \mathcal{Z}$.

Consideriamo un sistema cartesiano con origine O, un punto A sull'asse z e tre punti B_{90}, C_{90} e D_{90} posti sul piano xy, tutti a distanza costante 1 da O; in aggiunta B si trova sul piano yz. Definiamo l'angolo P come $\widehat{AOC} = \widehat{AOB} = \widehat{AOD} = 90°$, il diedro come $\Delta = \widehat{COAD} = \widehat{BOAD}$, e l'angolo interno $\alpha = \widehat{BOC}$. Quanto deve valere Δ affinché, posto un certo P, l'angolo α sia ancora uguale ad $\alpha_{P=90°}$?

Supponendo di mantenere fisso il punto A, il cambiamento di P porta B_{90}, C_{90} e D_{90} fuori dal

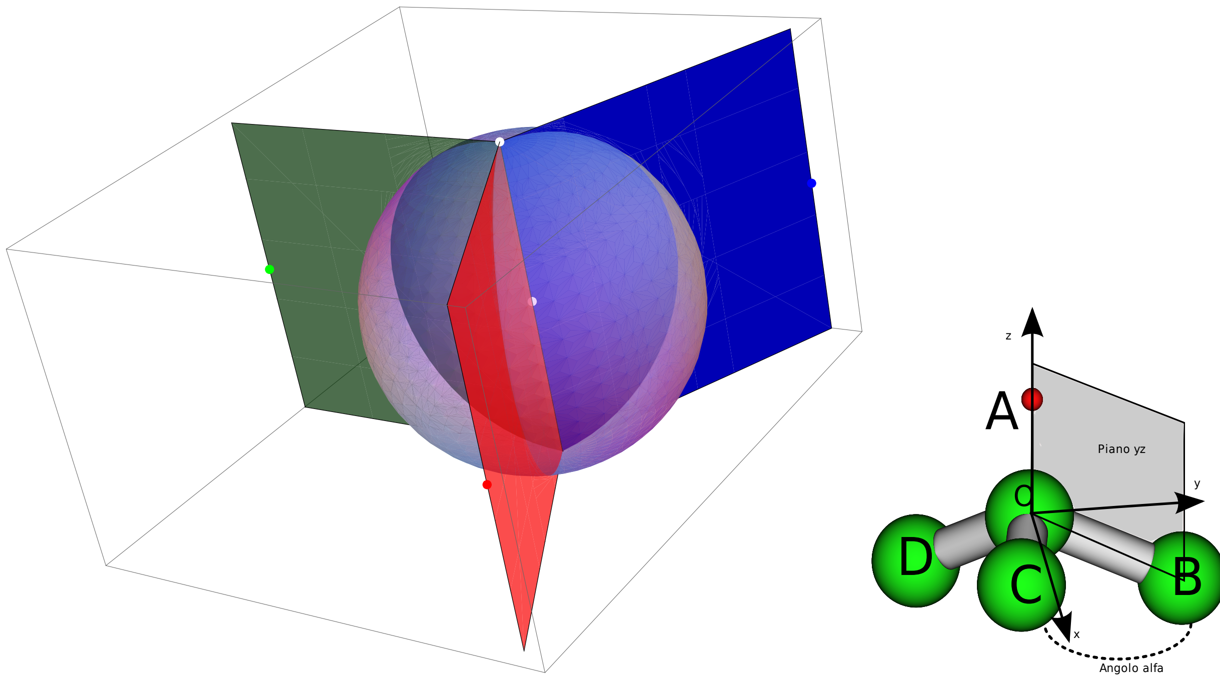


Figura 2.8: A sinistra: rappresentazione geometrica delle tre variabili che determinano la posizione degli atomi 5 e 6. A destra: sistema cartesiano per il ricalcolo degli angoli diedri esterni

piano xy, nei punti B,C e D in fig.2.8. Troviamo il punto B, cui imponiamo di rimanere sul piano yz:

$$
\begin{aligned}
&O = (0, 0, 0) \\
&A = (0, 0, 1) \\
&x_B = 0 \quad \textit{(sul piano yz)} \\
&B \cdot A = \cos P \quad \rightarrow z_B = \cos P \quad \textit{(angolo P)} \\
&x_B^2 + y_B^2 + z_C^2 = 1 \quad \rightarrow y_B = \sin P \quad \textit{(norma 1)} \\
&B = (0, \sin P, \cos P)
\end{aligned}
$$

La posizione del punto C:

$$
\begin{aligned}
&C \cdot A = \cos P \quad \rightarrow z_C = \cos P \quad \textit{(angolo P)} \\
&B \cdot C = \cos \alpha \quad \textit{(angolo } \alpha \textit{)}
\end{aligned}
$$

$$
(0, \sin P, \cos P) \cdot \begin{pmatrix} x_C \\ y_C \\ \cos P \end{pmatrix} = \cos \alpha
$$

$$\cos\alpha = y_C \sin P + \cos^2 P$$
$$y_C = \frac{\cos\alpha - \cos^2 P}{\sin P}$$
$$|C| = 1 \quad \textit{(norma 1)}$$
$$x_C^2 + [\frac{\cos\alpha - \cos^2 P}{\sin P}]^2 + \cos^2 P = 1$$
$$x_C = \sqrt{\sin^2 P - \frac{\cos\alpha - \cos^2 P}{\sin P}}$$

Proiettiamo ora B, C e l'incognito D ortogonalmente sul piano xy. D_{xy} dovrà rispettare la condizione $\widehat{D_{xy}OB_{xy}} = \widehat{D_{xy}OC_{xy}}$, poiché deve giacere sullo stesso piano AOD rispetto al quale sono definiti i diedri uguagliati. Ricaviamo l'angolo α_1 compreso tra $\widehat{B_{xy}OC_{xy}}$ e posizioniamo D_{xy} sulla bisettrice dell'angolo α_1:

$$B_{xy} = (x_B, y_B), \quad C_{xy} = (x_C, y_C)$$
$$\alpha_1 = \arccos\frac{C_{xy} \cdot B_{xy}}{|C||B|}$$
$$x_{D_{xy}} = \sin(\pi + \alpha_1/2)$$
$$y_{D_{xy}} = \cos(\pi + \alpha_1/2)$$
$$z_{D_{xy}} = 0$$

Per ottenere D applichiamo la medesima piramidalizzazione P di B e C anche a D_{xy}, quindi aggiungiamo $z = \cos P$ e moltiplichiamo x ed y per $\sin P$ (è una rotazione del vettore D_{xy} nel piano D_{xy}OA di P).

I nuovi angoli Δ=D4=D5, adeguati per mantenere l'angolo interno α fisso pur applicando una piramidalizzazione P, si calcolano infine dal prodotto scalare delle normali ai piani DOA e BOA (o equivalentemente COA):

$$x_D = x_{D_{xy}} \sin P$$
$$y_D = x_{D_{xy}} \sin P$$
$$z_D = \cos P$$

$$n_1 = C \times A$$
$$n_2 = D \times A$$
$$\Delta = \arccos\frac{n_1 \cdot n_2}{|n_1||n_2|}$$

Si è fatto riferimento finora all'anello pentenico, ma il ragionamento è applicato anche alle coordinate della $\mathfrak{Matrice}$ $\mathcal{Z}$ che descrivono il pirrolinio.

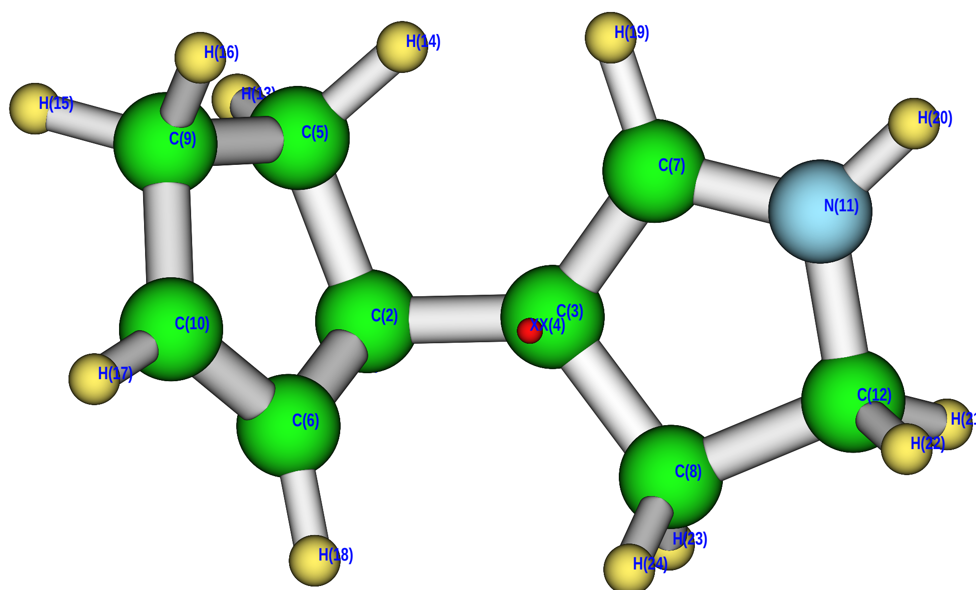


Figura 2.9: Geometria ottenuta ponendo P_2=110° e X=209° e applicando la correzione degli angoli esterni. Gli atomi d'idrogeno 14-19 sono molto ravvicinati.

2.1.7 Approssimazioni per piramidalizzazioni elevate

Si consideri ora la geometria con correzione degli angoli esterni P_2=110° e X=209° riportata in fig.2.9. Gli atomi di idrogeno 14-19 si trovano ad una distanza di soli 1.62688Å. Per testare gli ingombri degli H legati a 5,6 abbiamo calcolato la distanza tra ciascuna coppia appartenente ad anelli diversi (13,14,18 per il pentene; 19,23,24 per il pirrolinio) in funzione della torsione e per due forti piramidalizzazioni, P_2=70° e P_2=110°; in fig.2.10 sono riportate in grafico.

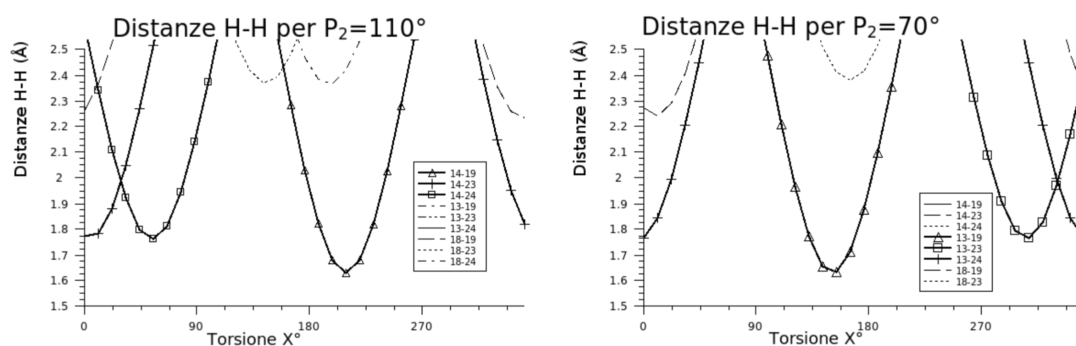


Figura 2.10: Distanze H-H in funzione della torsione, calcolate per due piramidalizzazioni estreme diverse (110° e 70°)

A piramidalizzazione molto maggiore di 90° l'idrogeno 14 si appressa agli H dell'altro anello al di sotto di 1.7Å; per P< <90° è invece l'atomo 13 ad avvicinarsi troppo (seppur leggermente meno).

Fortunatamnete l'analisi delle PES mostra che l'energia lungo le piramidalizzazioni non permette alla molecola di acquistare accelerazioni verso strutture talmente distorte da rendere significativo l'ingombro sterico degli H. Pertanto le esplorazioni di dinamica condotte con il nostro modello non risentono di questo effetto.

Con una 𝔐𝔞𝔱𝔯𝔦𝔠𝔢 $\mathcal{Z}$ corretta è possibile descrivere qualsiasi posizione relativa degli atomi che contiene, ma l'obiettivo di una matrice ben architettata è quello di esprimere le *coordinate* di reazione (da noi definite) utilizzando il minor numero di *variabili* possibile (definite nella matrice). Nel nostro caso, la matrice ideale richiederebbe di modificare solo 4 variabili. Tuttavia non è possibile: la coordinata di stretching è collettiva e quella di piramidalizzazione introduce deformazioni complesse, che è necessario correggere modificando altre variabili ancora. Grazie ai metodi implementati nel programma GeoMan (app.B) scritto appositamente in linguaggio Python e SciPy [20, 39], è possibile generare una geometria a partire dai 4 valori di C_{rea}. Il programma si cura di muovere in modo appropriato tutti gli stretching coinvolti, la torsione e le piramidalizzazioni assieme agli angoli esterni, come spiegato nella presente sezione.

2.2 Orbitali dello Spazio Attivo

Il metodo CASSCF richiede la definizione degli orbitali dello spazio attivo attraverso il quale verranno esplorate le eccitazioni elettroniche. Il processo in oggetto è innescato da un'eccitazione $S_0 \rightarrow S_1$, quindi è presumibile che siano coinvolti gli orbitali π occupati a più alta energia e quelli virtuali ad energia più bassa. Il sistema π ha sei elettroni localizzati nello stato fondamentale in tre orbitali π. Per descrivere lo stato eccitato includiamo nello spazio attivo anche i tre orbitali π virtuali a più bassa energia.

Per stabilire quali tra gli orbitali occupati appartegono al sistema π abbiamo disegnato l'isosuperficie di densità elettronica degli ultimi 5 orbitali occupati e dei primi 5 liberi, considerando la geometria Trans come riferimento (presentati in figura 2.11).

Tra gli orbitali analizzati, risultano avere simmetria π i 35(HOMO-1), 36(HOMO), 37(LUMO), 38(LUMO+1). Il 34, naturale scelta per ordine energetico, deve essere scartato poiché ha quasi esclusivamente carattere σ. L'orbitale ad energia più bassa ancora presenta lo stesso problema: la scelta ricade dunque sul 32(HOMO-4) in sostituzione del 34.

Un ragionamento analogo si applica all'orbitale 39, il quale concentra la maggior parte della densità elettronica sull'azoto ed è anch'esso, per il resto, prevalentemente σ. Basta salire al successivo orbitale libero per ritrovare il carattere π: dunque, il 40(LUMO+3) rimpiazza il 39.

Lo spazio attivo è allora dato dagli orbitali: 32,35,36,37,38,40.

2.3 Metodi di scansione

L'esigenza di sviluppare un metodo di scansione *ad hoc* per condurre il calcolo CASSCF delle superfici S_0 ed S_1 sulle nostre griglie di punti nasce da due problemi.

Il primo è che, come visto in sec.2.1.4, non è possibile definire un punto $\in C_{rea}$ con le sole variabili della 𝔐𝔞𝔱𝔯𝔦𝔠𝔢 $\mathcal{Z}$, per via della dipendenza non lineare degli angoli esterni da P_2 e P_3 e della natura collettiva di Z. Pur essendo implementati in $\mathcal{G}aussian$ alcuni metodi di scansione (`scan`) capaci di generare griglie di punti, essi agiscono appunto sulle variabili della 𝔐𝔞𝔱𝔯𝔦𝔠𝔢 $\mathcal{Z}$ in modo indipendente e lineare dunque non soddisfano i nostri scopi.

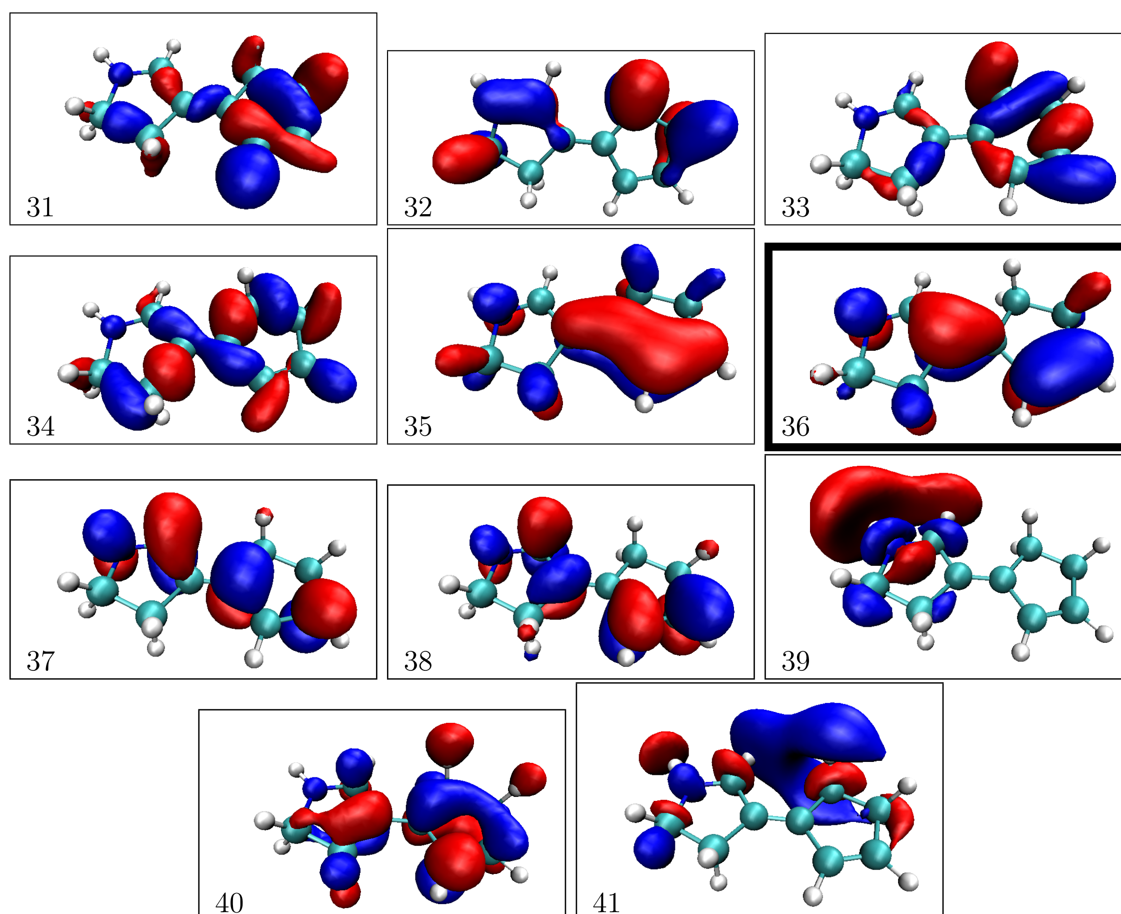


Figura 2.11: Orbitali molecolari RHF disegnati con VMD [19] ad un valore di isosuperficie di 0.04. Il 36 è HOMO, il 37 LUMO, seguendo la numerazione assegnata dal calcolo.

Il secondo motivo è strettamente legato alle caratteristiche del metodo CASSCF, il quale necessita di preservare lo spazio attivo da un punto della griglia all'altro. Definito lo spazio attivo ad una geometria di riferimeno (vedi sezione precedente), la sua conservazione è ottenuta riutilizzando il set degli orbitali attivi di un dato punto come stima iniziale (guess) per un punto della griglia ad esso adiacente.

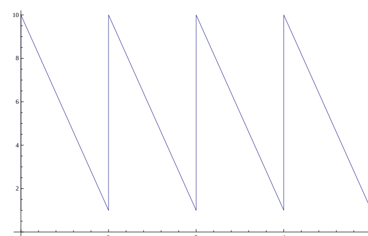


Figura 2.12: Scansione tradizionale di *Gaussian* : tra un salto e l'altro le geometrie cambiano troppo per il calcolo CASSCF

Questo metodo è destinato a fallire qualora si cerchi di utilizzare gli stessi orbitali per due punti con geometrie molto diverse: *Gaussian* non riesce ad adattarli ed il calcolo diverge o restituisce risultati non fisici. Durante una scansione tradizionale, *Gaussian* legge gli orbitali del punto precedente, e passa al punto successivo modificando una variabile: se la scansione è monodimensionale basta scegliere step sufficientemente piccoli tra una geometria e l'altra e non si incontrano difficoltà.

In una scansione bidimensionale, *Gaussian* esplorerà tutti i valori della prima variabile, quindi la azzererà per incrementare la seconda e ripartire daccapo con la prima. Quasi certamente

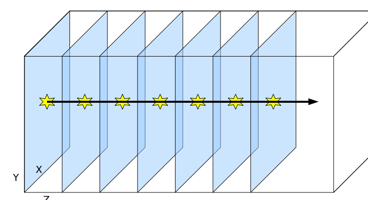


Figura 2.13: Possibile estensione di un metodo di scansione da 2 a 3 dimensioni

dopo questo step di azzeramento il calcolo CASSCF fallirà, perché gli orbitali memorizzati nel punto precedente saranno inconciliabili con il nuovo punto.

Questi due problemi hanno reso necessario elaborare un *pattern di scansione* senza salti di variabile. Ci poniamo il problema inizialmente in due dimensioni, per poi estenderlo a 3 ed N come mostrato in fig.2.13.

Ad esempio, lungo un pattern monosequenza ("worms" e "spirale" in fig.2.14) tutto un piano è esplorato da un singolo percorso, senza biforcazioni, che unisce ogni punto ad un solo punto precedente e ad un solo punto successivo. Il difetto di questo metodo sta nella scarsa parallelizzabilità.

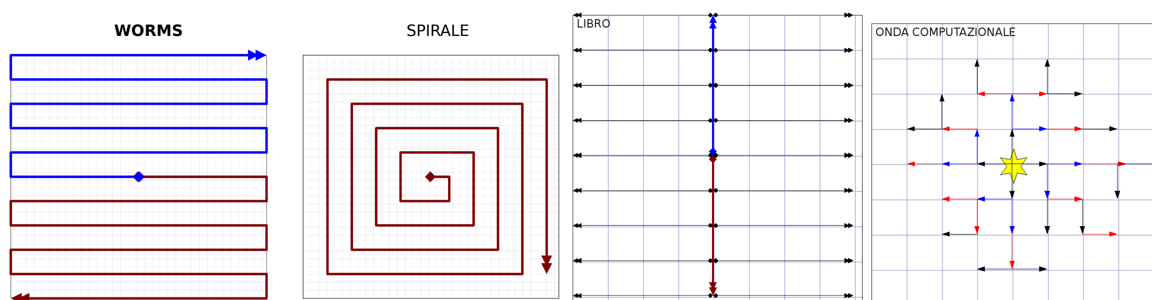


Figura 2.14: Diversi tipi di scansione: monosequenza, a libro, ad onda

Il pattern impiegato inizialmente per i nostri calcoli è quello a "libro": dal punto di partenza della scansione si diramano due assi di scansione lungo una variabile (la y in figura); di ogni punto appartenente a questi assi vengono memorizzati gli orbtiali al termine del calcolo. Completato il primo *stadio*, per ogni punto viene lanciata una scansione monodimensionale lungo x con l'algoritmo implementato in $\mathcal{Gaussian}$.

In tre dimensioni occorre conservare gli orbitali di tutti i punti di un intero piano, ed un terzo stadio esegue la scansione lungo la terza coordinata punto per punto. La scansione a libro ha una buona parallelizzabilità poiché il secondo stadio può cominciare mentre il primo deve ancora completarsi.

Per raffinare e velocizzare ulteriormente il calcolo è successivamente sorta la necessità di conservare gli orbitali di tutti i punti dello spazio. Con la scansione a libro questo non è possibile, perché l'ultimo stadio impiega la scansione monodimensionale di $\mathcal{Gaussian}$ che adatta gli stessi orbitali ad ogni punto successivo, perciò rimangono in memoria solo quelli dell'ultima geometria e non quelli di tutti i punti della griglia.

Si è allora optato per una scansione "ad onda[1]", completamente gestita dal programma esterno ReQuïeM (app.A). La scansione si propaga senza una regola geometrica prestabilita: nel momento in cui è disponibile un processore per svolgere il calcolo, il gestore esplora lo spazio alla ricerca di un punto da completare che sia attiguo ad uno completato. Due punti sono *attigui* se hanno le stesse coordinate eccetto una, ed in quella differiscono di un solo step sulla griglia.

[1] Così chiamata poiché il calcolo si propaga *a sfera* dall'origine del calcolo, e viene rallentato e deflesso dalle regioni dove richiede più tempo

In questo modo si soddisfa la condizione di minima variabilità tra geometria del punto da calcolare ed orbitali di partenza; si raggiunge la massima parallelizzabilità in quanto ogni punto completato rende possibile processare i 6 punti attigui; infine al termine si dispone di tutti i dati per calcoli futuri.

L'ottima versatilità del linguaggio di programmazione con cui ReQuiieM è scritto, Python [39], ha facilitato l'estensione del codice in modo da distribuire il calcolo in rete, verso tutte le workstation Linux (nodi) cui ci è stato garantito l'accesso presso l'Istituto per i Processi Chimico Fisici del CNR di Pisa, senza necessità di installare o configurare alcuna applicazione aggiuntiva sui nodi di lavoro (fatta eccezione per il preinstallato *Gaussian*).

2.4 Prima griglia: torsione e piramidalizzazioni

La prima scansione è stata realizzata lungo la coordinata di torsione X e le due di piramidalizzazione $P_{2,3}$, sulla griglia di 1089 punti (**XPP**) data da tutte le combinazioni di:

- $X \in \{70,74,78,82,86,90,96,102,108\}$
- $P_2 \in \{75,78,81,84,87,90,93,96,99,102,105\}$
- $P_3 \in \{75,78,81,84,87,90,93,96,99,102,105\}$
- Z=1 (ferma alla CI)

La griglia è centrata sull'intersezione conica poiché in questa regione la molecola ha maggior probabilità di decadere dallo stato eccitato a quello fondamentale: le caratteristiche della superficie di energia potenziale su cui i nuclei si muovono attorno alla CI è di importanza primaria per la dinamica di decadimento.

Le energie calcolate da *Gaussian* in Hartree sono trasformate in kcal/mol e traslate dell'energia del minimo Trans: $E = (E_{gaussian} - 402.08040 E_h) * 627.509 kcal/(mol E_h)$; i dati sui due stati sono stati poi interpolati con Mathematica [62] in modo da ottenere una superficie continua. Il risultato della scansione sono due ipersuperfici di energia potenziale tridimensionali, non rappresentabili in grafico. In figura 2.15 sono riportate le PES in uno spazio cartesiano tridimensionale come funzione di due variabili per volta : ($X,P_3;P_2=90°$); ($X,P_2;P_3=90°$); (P_3,P_2; $X=90°$).

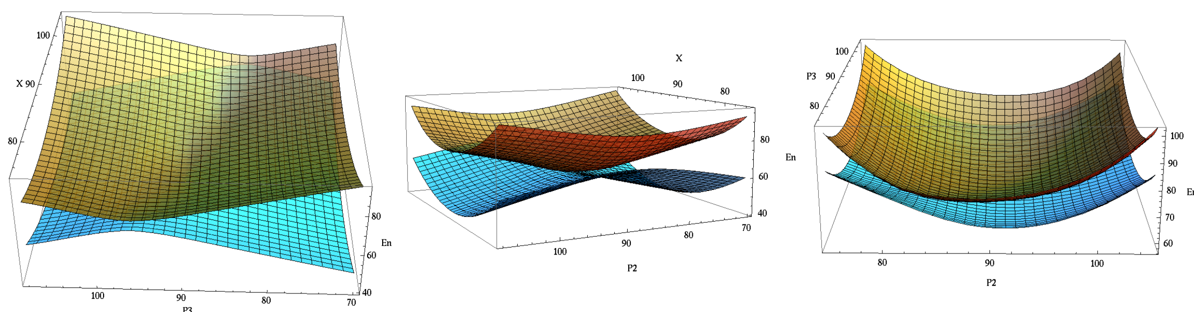


Figura 2.15: Superfici di energia potenziale della griglia **XPP**, in arancione per S1 (superiore) e azzurro per S0 (inferiore). Da sinistra in funzione di X e P_3; $P_2=90°$ // (X e P_2; $P_3=90°$) // (P_3 e P_2; $X=90°$)

Con l'analisi delle PES così calcolate e con l'individuazione dei loro principali punti topologici lungo le tre coordinate scelte, cercheremo di rispondere alle due domande seguenti:

1. Qual'è il ruolo di P_2 e P_3 sull'intersezione conica? È possibile trascurare una delle due, o almeno trattarla in modo più approssimato? Se l'effetto di una delle due piramidalizzazioni fosse trascurabile il modello potrebbe essere ridotto da 4 a 3 dimensioni con notevole vantaggio computazionale ed interpretativo.

2. Nel caso P_2 e P_3 siano entrambe rilevanti, sarebbe possibile introdurre una combinazione lineare di P_2 e P_3 che descriva adeguatamente la dinamica del sistema? Anche in questo caso avremmo una riduzione di dimensionalità con conseguente semplificazione del problema.

2.4.1 Topologia dello stato eccitato

Lo stato eccitato presenta un minimo di energia potenziale al punto X=90°,P_2=90°,P_3=90°, ovvero il punto della griglia che si avvicina di più all'intersezione conica (89.53610°, 90.989663°, 89.871629°). L'energia di S_1 (E_{S_1}) non diminuisce uniformemente attorno alla CI, bensì ha la forma di una *valle* con pareti di energia potenziale che salgono rapidamente eccetto in una direzione, lungo la quale l'energia cresce molto più lentamente formando un canale.

Il canale è visibile in fig.2.15 in entrambi i grafici X-P, poiché corre lungo entrambe le coordinate. In figura 2.16 il canale è rappresentato dalle isosuperfici in cui l'energia eguaglia tre soglie diverse. Le zone a bassa energia si visualizzano più convenientemente disegnando dei grafici a curve di

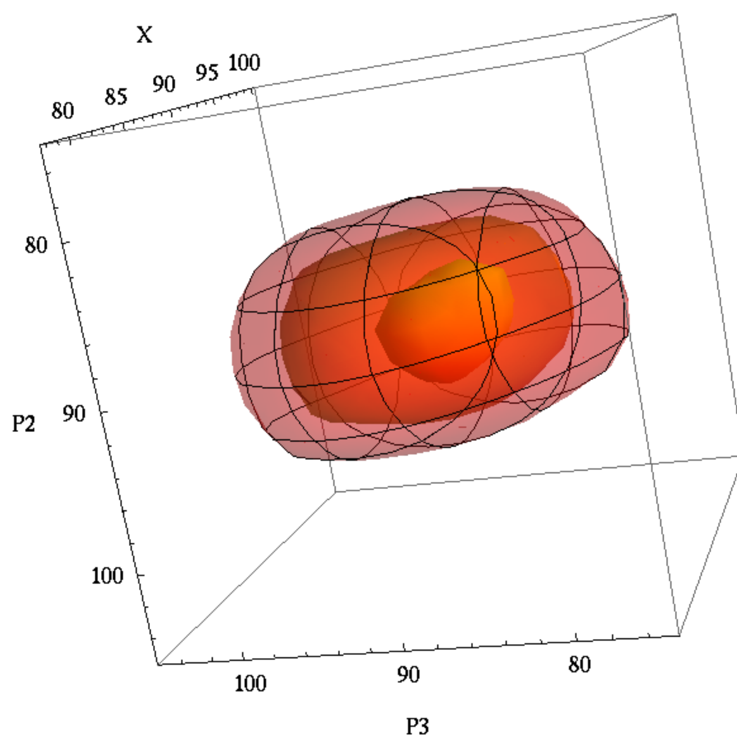


Figura 2.16: Isosuperfici nelle tre coordinate in cui la E_{S_1} è uguale a, dall'esterno al centro del volume, 66 / 63 / 60 kcal/mol (la CI ha energia 58kcal/mol)

livello, dai quali si può anche stimare la pendenza della superficie: la figura 2.17 riporta curve di livello nello spazio (P_3,P_2) (cui ci riferiremo come PP) mantenendo X costante.

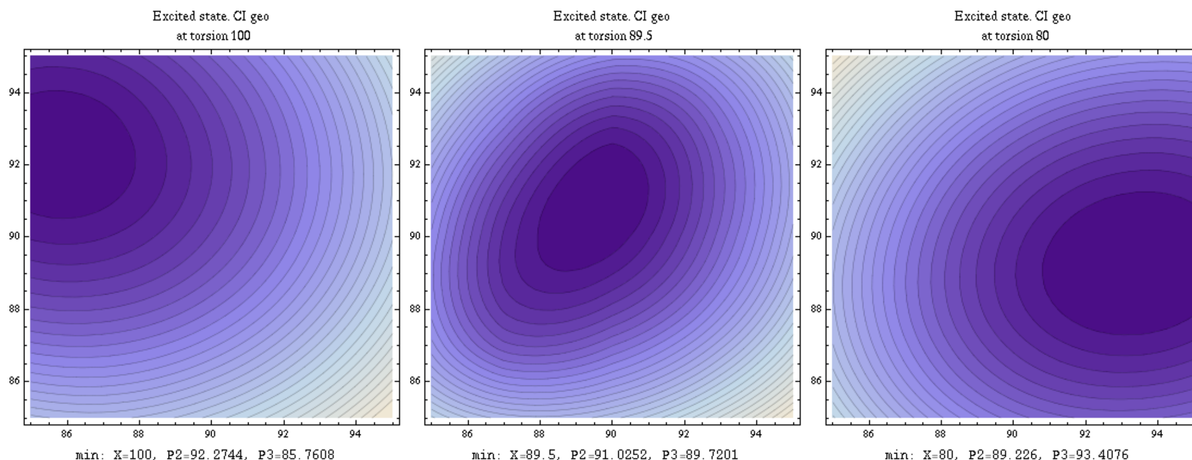


Figura 2.17: Curve di livello per E_{S_1} in funzione di P_3 (ascissa) e P_2 (ordinate) a diversi valori di torsione (nel titolo)

Dalle curve di livello si individua nettamente un minimo energetico unico nello spazio PP per ogni valore di X scelto. Per valori di torsione superiori a 90° questo minimo si trova nel quadrante (P_3<90°,P_2>90°); per X<90° invece il minimo si sposta nel quadrante simmetrico rispetto a (90,90), ovvero (P_3>90°,P_2<90°).

I punti di minimo, calcolati per valori di torsione fissati tra 71° e 108° applicando un algoritmo di minimizzazione alla E_{S_1} interpolata, sono riportati in figura 2.18.

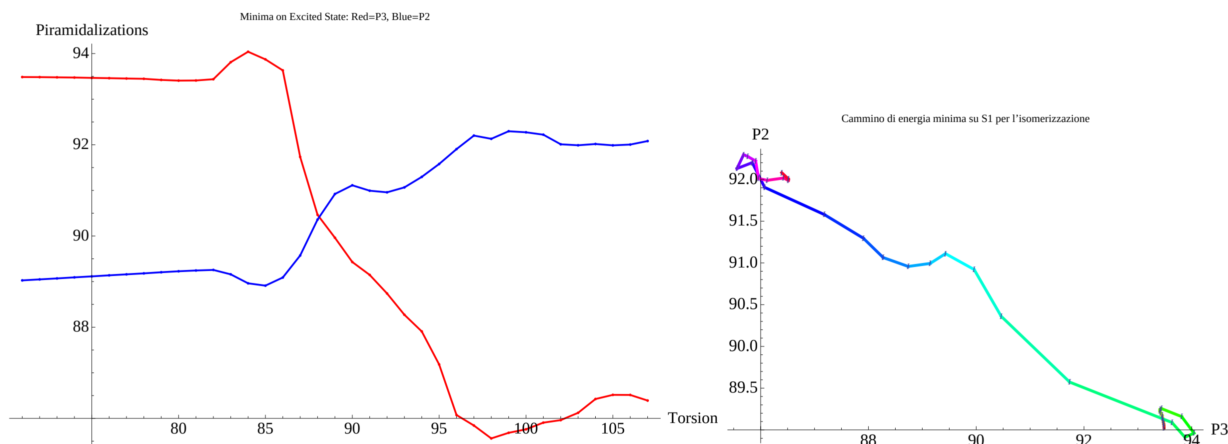


Figura 2.18: A sinistra: Punti di minimo per E_{S_1} calcolati nello spazio (P_3,P_2) a diversi valori di X. La torsione è in ascissa; la curva rossa indica l'angolo P_3, quella blu il P_2. A destra: rappresentazione degli stessi dati in forma di MEP; la sfumatura di colore indica la torsione, da sinistra X=71° a destra X=108°

Tali punti non sono altro che il cammino di energia potenziale minima (MEP[2]) per l'isomerizzazione sullo stato eccitato. Il MEP è una prima stima del percorso seguito dal CPP dopo l'assorbimento di un fotone, postulando che le energie termica e cinetica della molecola siano trascurabili rispetto a quella dell'eccitazione, nel corso di tutto il decadimento. Queste condizioni

[2]Dall'inglese Minumum Energy Path

non sono realizzabili naturalmente, perché il processo è molto veloce quindi le energie cinetiche in gioco sono alte e la molecola può deviare ampiamente dal MEP.

Nel tratto di torsione indagato la P_3 del minimo su E_{S_1} passa da 93.5° a 86.5°, la P_2 da 89° a 92°: la variabilità della prima piramidalizzazione è circa tripla rispetto a quella della seconda.

Possiamo concludere che durante un movimento di isomerizzazione su S_1 la coordinata P_2 varia molto meno rispetto alla P_3 lungo il MEP.

2.4.2 Topologia dello stato fondamentale

Dalle curve di livello per lo stato fondamentale (fig.2.19) si osserva che l'energia di S_0 (E_{S_0}), similmente a quanto visto per E_{S_1}, non diminuisce allo stesso modo in tutte le direzioni dando luogo ad una *cresta* nello spazio (X,$P_{2,3}$) (vedi in fig.2.15) e ad uno o due minimi nello spazio PP, (P_3,P_2).

Per 90°< x< 89° si notano due minimi nello spazio PP, come suggerito anche dalla leggera gobba visibile sulla isosuperficie a 57.5kcal/mol in fig.2.19. Non abbiamo dati abbastanza densi in quell'intervallo per stabilire se si tratti di un artefatto dovuto alla interpolazione: la griglia passa infatti solo per i punti X=86°, 90°, 96°. Nell'arco di quei tre step si registra però una forte discontinuità nelle coordinate di piramidalizzazione del minimo.

Come già visto per S_1, ricerchiamo il MEP minimizzando E_{S_0} in funzione di P_3 e P_2 con X vincolata a valori tra 71° e 108°. L'algoritmo trova il minimo assoluto entro lo spazio richiesto perciò si ottiene un MEP globale, senza la biforcazione suggerita dalle fig.2.19.

Il cammino di energia minima sullo stato fondamentale, analogamente a quanto già detto per lo stato eccitato, è una prima approssimazione del percorso che il CPP potrebbe intraprendere una volta decaduto dallo stato eccitato a quello fondamentale.

Anche sullo stato fondamentale notiamo che il MEP percorre sulla coordinata di piramidalizzazione del pirrolinio molti più gradi rispetto a quella del pentene (tab.2.4).

	X=71°	X=107°	Δ
P_3	86.724°	93.380°	6.656°
P2	91.012°	89.853°	1.159°

Tabella 2.4: Spazio percorso dal MEP lungo le due coordinate di piramidalizzazione su E_{S_0}

La variabilità del MEP rispetto a P_3 è quasi sei volte superiore a quella di P_2.

2.4.3 Linee di quasi-degenerazione

L'intersezione conica non è l'unico punto in cui è possibile il salto dallo stato eccitato a quello fondamentale: la probabilità di tale evento dipende infatti in una certa misura dalla differenza in energia potenziale tra gli stati. Introduciamo allora la superficie ΔE=E_{S_1}-E_{S_0}: i minimi e le valli presenti su questa nuova funzione sono dette *linee di quasi-degenerazione* (LQD) tra i due stati.

Le curve di livello (fig.2.20(a)) e le isosuperfici (fig.2.20(b)) indicano che esistono due linee di quasi-degenerazione dove la differenza ΔE è più bassa che nel resto dello spazio. Le isosuperfici

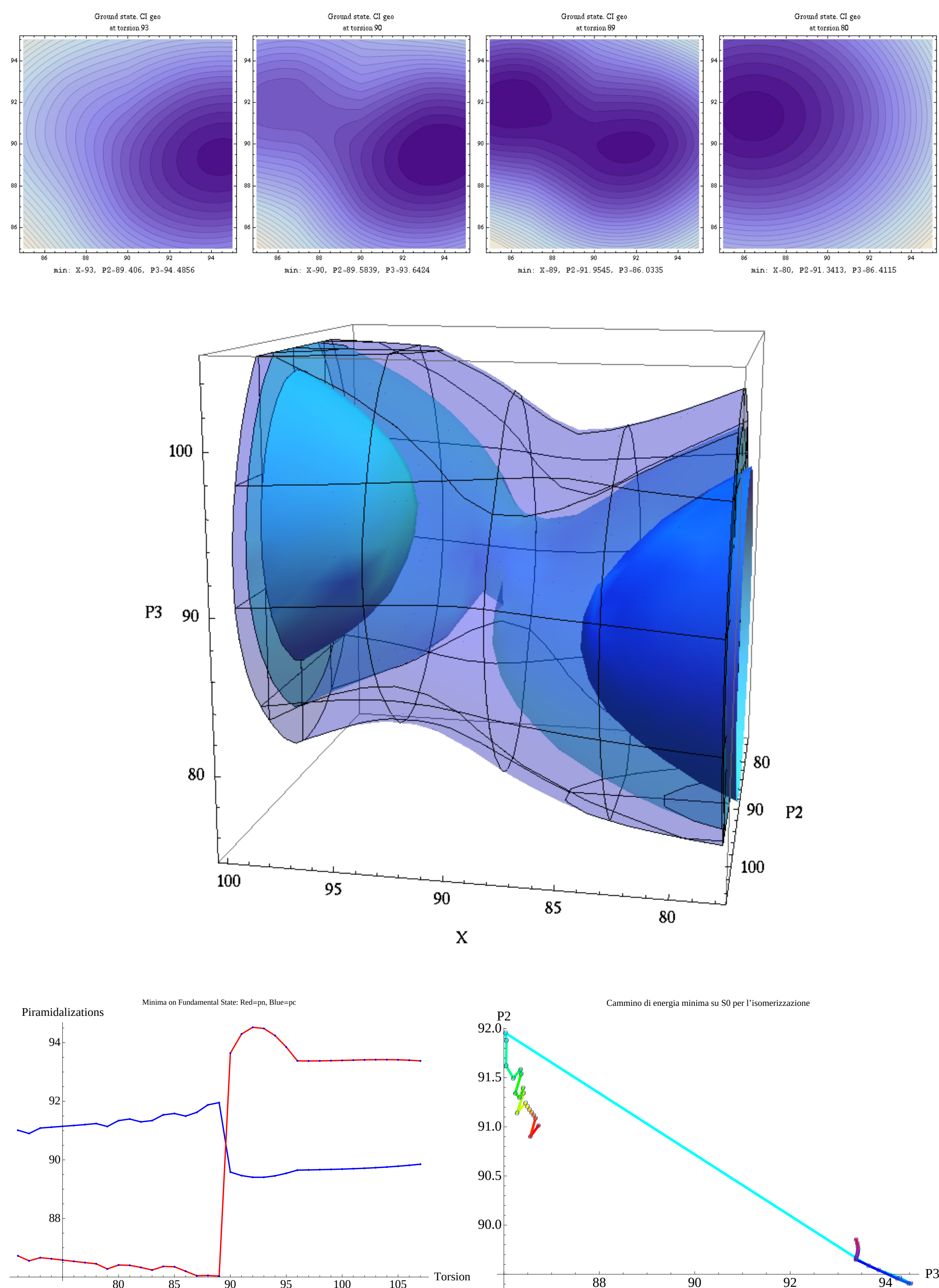


Figura 2.19: Sopra: Curve di livello per E_{S_0} in funzione di P_3 (ascissa) e P_2 (ordinate) a diversi valori di torsione (nel titolo). Mezzo: Isosuperfici con E_{S_0} uguale a (dall'esterno) 61.5, 57.5 e 53.5 kcal/mol. La zona di doppio minimo intorno a 89° è rintracciabile nella protuberanza sulla seconda isosuperficie. Sinistra: Punti di minimo per E_{S_1} calcolati nello spazio (P_3,P_2) a diversi valori di X. Destra: MEP su E_{S_0}, la sfumatura di colore indica la torsione, da destra X=71° a sinistra X=108°.

illustrano una struttura ad "x" o a "cromosoma" in cui le valli di ΔE si incrociano nel punto di CI, intorno alla quale c'è la regione più profonda.

I valori (P_3,P_2) di questi due pozzi (in fig.2.20(c)) sono stati calcolati mediante due minimizzazioni nei piani PP ad X costante: la prima imponendo $\mathbf{P_2>90°}$, la seconda con $\mathbf{P_2<90°}$. In tal modo si sono ottenuti i due minimi locali di ΔE per ogni X, che si collocano appunto in entrambe le possibili deviazioni dalla planarità dell'anello pentenico ($P_2 \lesseqgtr 90°$).

La scarsa risoluzione dei dati non ci permette di dire se ad X=90° permangano due minimi separati o se invece i due canali coalescano. Trattandosi di una differenza di energie, quella che separa i pozzi non è tuttavia da considerarsi alla stregua di una barriera energetica con effetti dinamici. La molecola seguirà la dinamica determinata dall'energia potenziale dello stato su cui si trova.

Per valutare dunque come CPP percorra queste linee di quasi-degenerazione le confrontiamo con i cammini di energia minima precedentemente calcolati per E_{S_1} ed E_{S_0}. I due MEP (al centro di fig.2.20(d)) sono molto più localizzati attorno a $P_{3,2}$=90° rispetto alle LQD, e seguono un andamento trasversale in funzione di torsione e di P_2 : si trova infatti a P_2>90° per X<90°; a P_2<90° per X>90°. La regione coperta è mediamente più vicina alla linea di quasi degenerazione P_2>90°.

Dalla figura 2.20(b) si nota come questa linea trasversale sia anche la più profonda, dove cioè la degenerazione è massima: le regioni $\Delta E<$ 2 kcal/mol compaiono infatti lungo il canale che va da (X=94°, P_3=80°, P_2=98°) a (X=83°, P_3=105°, P_2=81°) e non lungo l'altro.

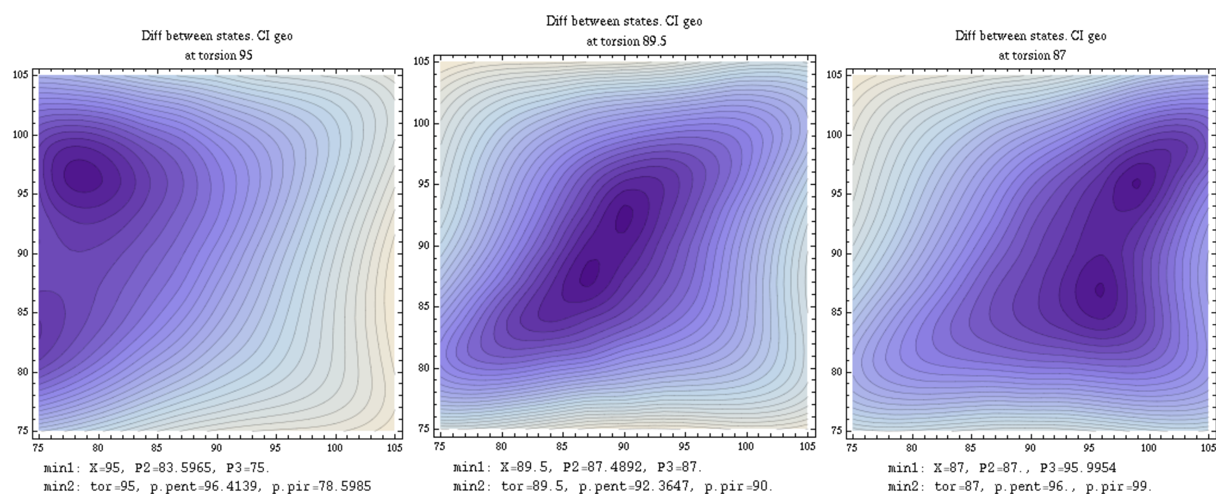
Per torsioni lontane da 90° le linee di quasi-degenerazione escono dalla nostra griglia per quanto riguarda $P_{3,2}$: in particolare P_3 esce per 94°<X<84°, mentre P_2 per X<84° e solo nella linea P_2<90°. A questo sono dovuti i molti punti accumulati all'inizio ed alla fine dei grafici delle linee.

La valutazione riguardo la rilevanza delle coordinate di piramidalizzazione per descrivere le linee di quasi-degenerazione è dunque complessa. L'elevato gradiente di P_3 almeno fin dove è definita la griglia, evidenziato in fig.2.21 a destra, lascia supporre che le linee di intersezione dipendano molto più strettamente da P_3 che non da P_2. Quest'ultimo svolge invece un ruolo più incisivo nella sfera di raggio 1-2° attorno dall'intersezione conica: l'isosuperfice più interna in 2.20(b) è infatti modellata principalmente lungo P_2. Le altre isosuperfici invece coprono 20° su P_2 e ben 35°, ovvero tutti quelli disponibili in griglia, su P_3.

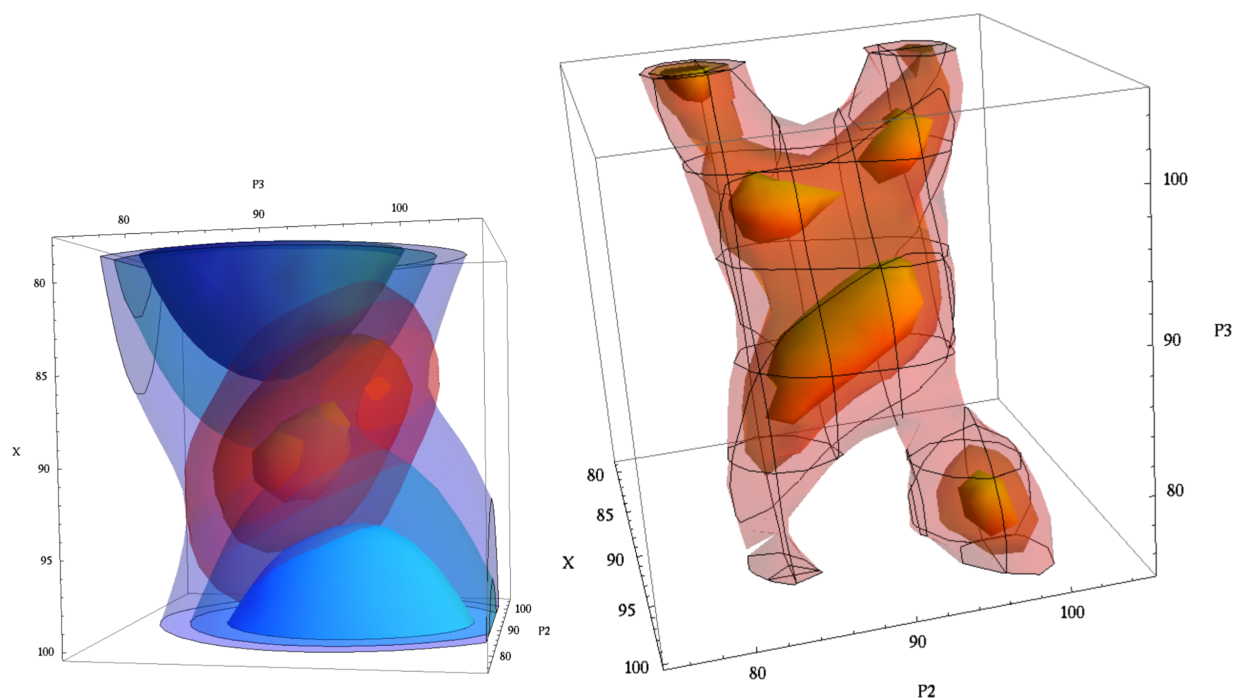
2.4.4 Regioni di rilassamento su S_0

L'esito Cis o Trans del decadimento non radiativo da stato eccitato a fondamentale dipende dal momento posseduto dalla molecola quando si ritrova sullo stato fondamentale, e dal campo di forze in cui si deve muovere. Trascurando l'energia cinetica, una stima dell'esito del decadimento in un certo punto D=(X,P_3,P_2) la si ottiene combinando il segno della derivata prima rispetto ad X del potenziale E_{S_0} in D con quello di $\sin X$:

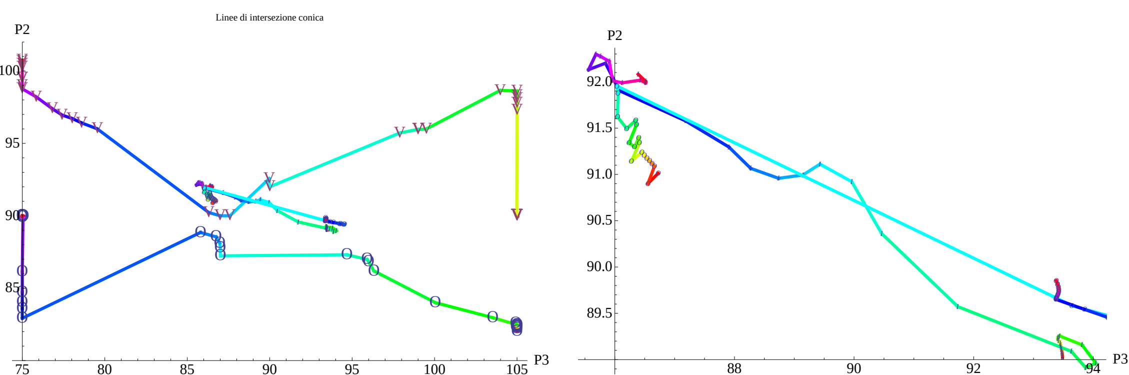
$$\Upsilon = \operatorname{sign} \frac{\partial E_{S_0}}{\partial X}|_D \operatorname{sign} \sin X$$
$$\Upsilon > 0 \rightsquigarrow \textit{Cis} \quad ; \quad \Upsilon < 0 \rightsquigarrow \textit{Trans}$$



(a) Curve di livello per ΔE in funzione di P_3 (ascissa) e P_2 (ordinate) a diversi valori di torsione (nel titolo).



(b) Sinistra: Sovrapposizione delle isosuperfici per E_{S_0} edE_{S_1}. Destra: Isosuperfici per ΔE uguale a (da quella esterna) 4, 3 e 2 kcal/mol.



(c) linee di quasi-degenerazione; la torsione aumenta da sinistra a destra. Al centro, MEP sui due stati. (2.20(d))

(d) Paragone MEP per S_0 (marcato con O) ed S_1 (marcato con I)

Figura 2.20: Analisi di ΔE

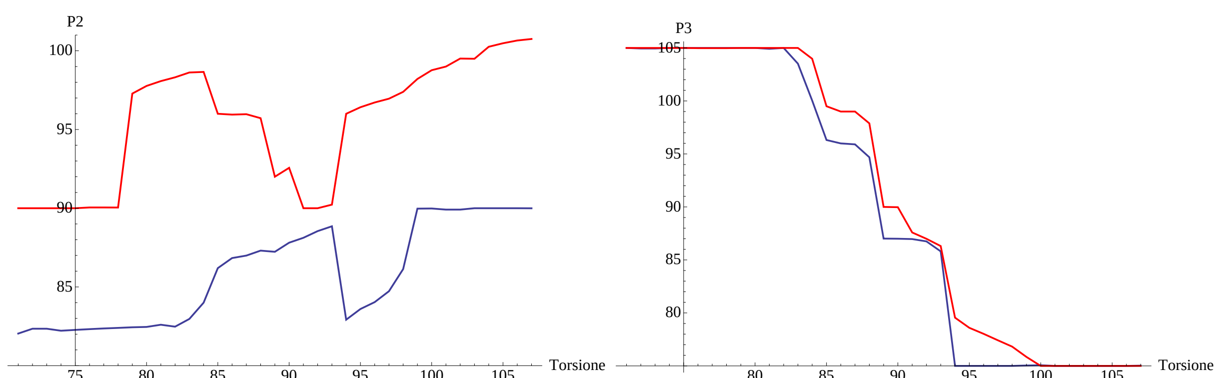


Figura 2.21: A sinistra: Andamento delle P_2 delle due linee di intersezione, in funzione della torsione. A destra: per P_3

Se $\Upsilon > 0$, allora il gradiente del potenziale è diretto verso l'isomero Cis (X=0°); altrimenti è diretto verso quello Trans. Il segno del seno occorre per localizzare quale minimo precede e quale succede a D lungo la coordinata periodica X.

Calcolando Υ per ogni punto della griglia delineiamo due *regioni di rilassamento* RR in cui, applicando le stesse approssimazioni menzionate riguardo i MEP, la molecola decadrà con più probabilità verso un isomero o l'altro a seconda dell'Υ associato a quella regione.

Intuitivamente ci aspetteremmo che dove il punto D ha torsione maggiore di 90°, la molecola decada sempre alla geometria Trans, e alla Cis per X<90°. Dal grafico tridimensionale delle RR in fig.2.22(a) si nota invece che non si incontrano lungo un piano perpendicolare all'asse X e passante per 90°. Lo spartiacque tra i due segni di Υ è una superficie quasi planare, perpendicolare al piano X,P_3 ma inclinata rispetto al piano X,P_2.

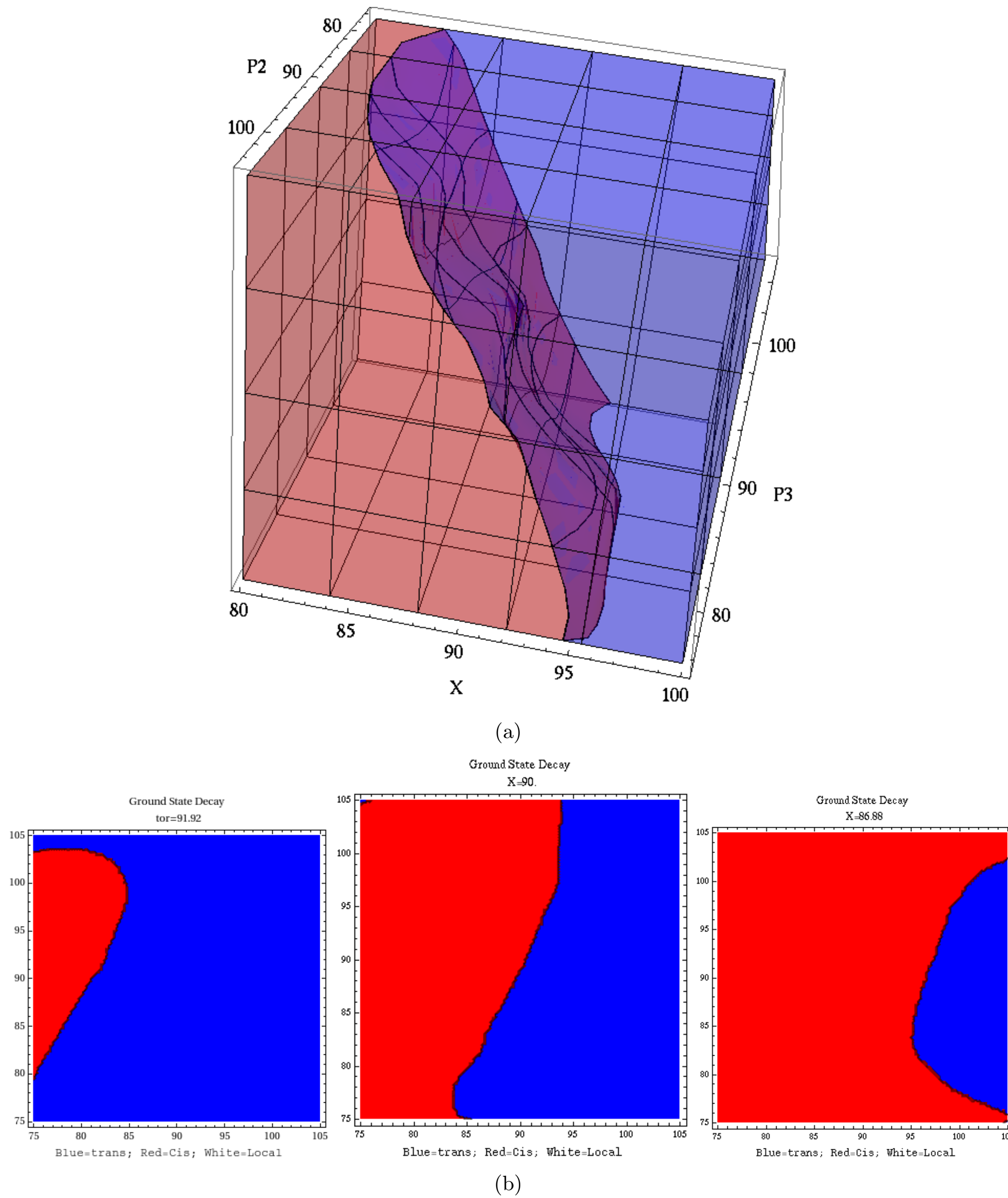
In fig.2.22(b) sono calcolate le stesse regioni nello spazio PP applicando una minimizzazione locale a partire da ciascun punto D con X vincolata. Il calcolo segue il gradiente fino a giungere a Trans o Cis (Υ invece da informazione sul gradiente solo nel punto D). Il piano è colorato in funzione del punto di arrivo del minimizzatore, se Cis (rosso) o Trans (blu), e il risultato è del tutto simile a quanto ottenuto col metodo Υ.

La dipendenza delle regioni di rilassamento dalla coordinata P_2 è trascurabile poiché l'interfaccia tra regione Cis e Trans è approssimativamente parallela all'asse P_2. Lo si vede in tre dimensioni (fig.2.22(a)) ed in due (fig.2.22(b)): ponendoci ad esempio ad X=92°, una piramidalizzazione di soli $P_3 = 84°$ modifica la RR (da Cis) in Trans, mentre lo stesso effetto non è ottenibile con la sola P_2. Questo è possibile perché l'interfaccia tra le regioni sviluppa invece un certo angolo rispetto all'asse P_3.

In generale abbiamo che, per qualsiasi valore di torsione:

- P_3>90°, favorisce il rilassamento a Trans
- P_3<90°, quello a Cis.

Più la torsione si allontana da 90°, più la piramidalizzazione deve essere consistente per invertire il rilassamento normalmente prevedibile da X (cioè, X>90°, trans; X<90°, cis). L'effetto di P_3 rimane valido per 85°<X<95°: dopodiché innanzitutto non sono disponibili dati, ma soprattutto



(a)

(b)

Figura 2.22: Regioni di rilassamento: in blu $\Upsilon < 0$ rilassa a Trans; in rosso $\Upsilon > 0$ rilassa a Cis

è presumibile che il valore di P_3 necessario per l'inversione esca dal campo di applicabilità della coordinata, a causa delle approssimazioni fatte in sez.2.1.7.

2.4.5 Riduzione della dimensionalità

Nelle sezioni precedenti abbiamo visto le seguenti proprietà delle PES su cui si muovono i nuclei del CPP:

(I) Il MEP sullo stato eccitato percorre lungo P_3 una distanza tre volte maggiore rispetto a quella percorsa lungo P_2. La dinamica sullo stato eccitato si muoverà dunque molto più su P_3 che su P_2 (sez.2.4.1).

(II) Sullo stato fondamentale l'importanza di P_3 è ancora più marcata rispetto a P_2, in quanto il MEP si sviluppa lungo la prima coordinata sei volte più di quanto si estenda lungo P_2. La dinamica su S_0 coinvolgerà P_2 ancor meno di quella sullo stato eccitato (sez.2.4.2).

(III) Le linee di quasi-degenerazione percorrono entrambe le coordinate per tutta l'estensione concessa dalla griglia, incrociandosi ad "x" lungo P_2. Alla CI la linea si sviluppa principlamente lungo P_2. Tuttavia, la coordinata P_3 delle linee varia in funzione di X molto più rapidamente di quella P_2. Inoltre sovrapponendo alle linee le MEP sugli $E_{S_{0,1}}$ si ricava la linea dinamicamente preferita; questa dipende più fortemente da P_3 che da P_2 (sez.2.4.3).

(IV) La coordinata P_2 è quasi ininfluente sulle regioni di rilassamento Cis/Trans, che dipendono invece fortemente da P_3 (sez.2.5.1).

In base a questi elementi, in particolare il IV, abbiamo deciso di trascurare la coordinata di piramidalizzazione del pentene P_2 nella costruzione delle griglie future, onde diminuire la complessità ed il costo computazionale del calcolo. Riguardo al punto III, si accetta così di esplorare un piano perpendicolare a P_2 tra le due linee di intersezione.

2.5 Interazione torsione-piramidalizzazione

Le regioni di rilassamento definite in sez.2.5.1 meritano ulteriore approfondimento, in quanto evidenziano in modo assai chiaro un'interazione tra la coordinata di torsione X e quella di piramidalizzazione P_3 capace di dirigere il rilassamento del CPP. La topologia di E_{S_0} indica come questa interazione torsione-piramidalizzazione (ITP) possa condurre la molecola fino all'isomero Cis oppure Trans in base al punto in cui essa decade $S_1 \rightarrow S_0$, influenzando così la resa quantica della reazione.

La pendenza verso Cis o Trans della superfice E_{S_0} per valori di torsione prossimi ai 90° dipende notevolmente da P_3: anche dove la torsione tra i due anelli fosse tale da favorire intuitivamente un rilassamento in una direzione, poniamo Trans, una piramidalizzazione del pirrolinio sufficientemente distorta potrebbe invece condurre la molecola nella direzione opposta, Cis.

Nella presente sezione si interpreta questa interazione in base alla morfologia degli orbitali del sistema π costituenti lo spazio attivo, arrivando ad una conclusione del tutto generale per questo tipo di legami coniugati e che correla, al momento solo qualitativamente, la resa quantica di reazione con gli orbitali molecolari.

2.5.1 Morfologia degli orbitali molecolari

Abbiamo cercato un'interpretazione chimica all'interazione torsione-piramidalizzazione (ITP) disegnando i tre orbitali elettronici occupati dello spazio attivo in 9 conformazioni, su una griglia tale da esplorare le combinazioni per 3 valori di $X \lesseqgtr 90$ e 3 valori di $P_3 \lesseqgtr 90$:

- X∈ (88,90,92)
- P_3 ∈ (80,90,100)

Le densità elettroniche sono state calcolate da *Gaussian* mediante 9 calcoli CASSCF corrispondenti; i grafici degli orbitali sono realizzati con VMD [19] a partire dai dati *Gaussian* .

Dal calcolo CASSCF risultano 3 orbitali con differente occupazione elettronica e morfologicamente molto differenti. In figura 2.23 sono riportati gli orbitali per l'intersezione conica, che condivide con le altre geometrie molte caratteristiche. L'orbitale maggiormente occupato (I) è sempre localizzato sull'anello pirrolinico, mentre gli altri due (II, III) hanno occupazioni simili e attraversano con *propaggini* il legame tra i due anelli, intrecciandosi ortogonalmente.

Durante il rilassamento la molecola cercherà di riformare il legame tra i sistemi π dei due anelli, che in CI è ridotto alle sole propaggini su 3,2 mostrate nelle figure 2.23(c),2.23(b). Quale direzione di torsione garantirà la massima sovrapposizione tra gli orbitali, ed il ripristino più rapdio del sistema π planare?

Se osserviamo l'orbitale II, 2.23(c) la direzione Trans produce un aumento di sovrapposizione, mentre la direzione Cis assottiglia ulteriormente le propaggini che collegano i sistemi π dei due anelli. L'orbitale III, essendo ortogonale, indica invece la direzione opposta: è evidente che qualsiasi direzione prenda la torsione uno dei due orbitali debba divenire non legante a favore dell'altro.

Gli orbitali II e III possono essere efficacemente visualizzati come *bande elastiche* che avvolgono l'asse torsionale e si ancorano a lati opposti dei due anelli; ciascun "elastico" impartisce così un momento torcente τ lungo l'asse 3=2, favorendo una direzione di rilassamento.

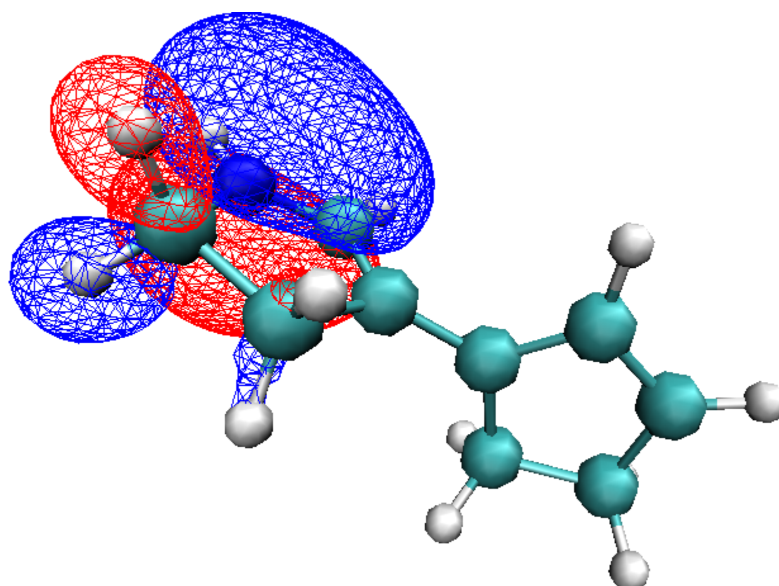
Le due bande elastiche, essendo ortogonali, producono coppie di forze opposte (coppia Cis τ_c / coppia Trans τ_t). **L'ipotesi alla base della nostra interpretazione è che la coppia Cis o Trans impartita dagli orbitali II, III che legano i due sistemi π sia in qualche modo proporzionale alla loro occupazione elettronica.** Detto in termini più chimici, l'orbitale destinato a divenire non-legante durante la torsione è quello meno occupato; o ancora, la torsione favorisce il carattere legante dell'orbitale più occupato.

L'intersezione conica ha una geometria ad alta simmetria dunque le occupazioni di II,III sono molto simili e così, secondo la nostra ipotesi, anche le coppie τ_c, τ_t. Nelle pagine successive percorriamo punto per punto la griglia osservando come variano le occupazioni e correlando le coppie generate da II,III[3] con la regione di rilassamento in cui si trova ciascuna geometria. (Ricordando che P_2=90°).

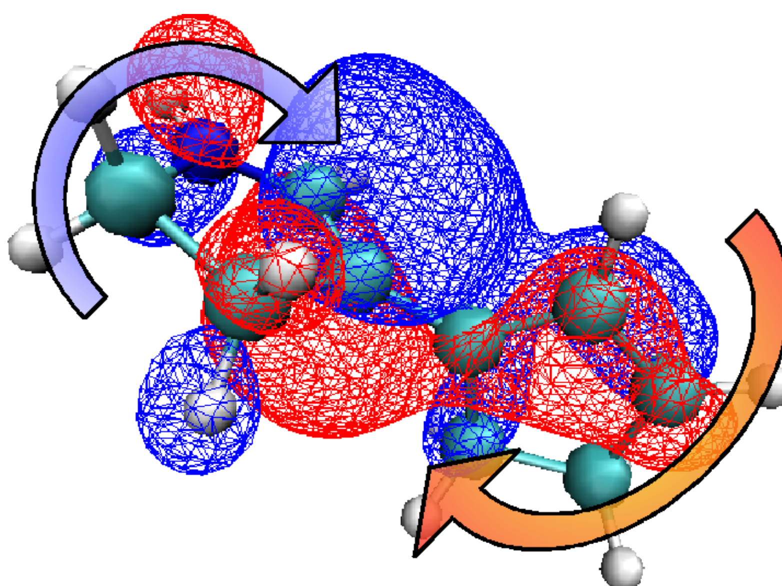
La tabella 2.5 riassume, per ciascun punto della griglia:

- La regione di rilassamento associata a quelle coordinate (ricordando che P_3 è fisso a 90°), calcolata con il metodo Υ).
- Il momento torcente/coppia prodotto dall'orbitale più occupato dopo l'I che abbiamo trascurato: trans o cis

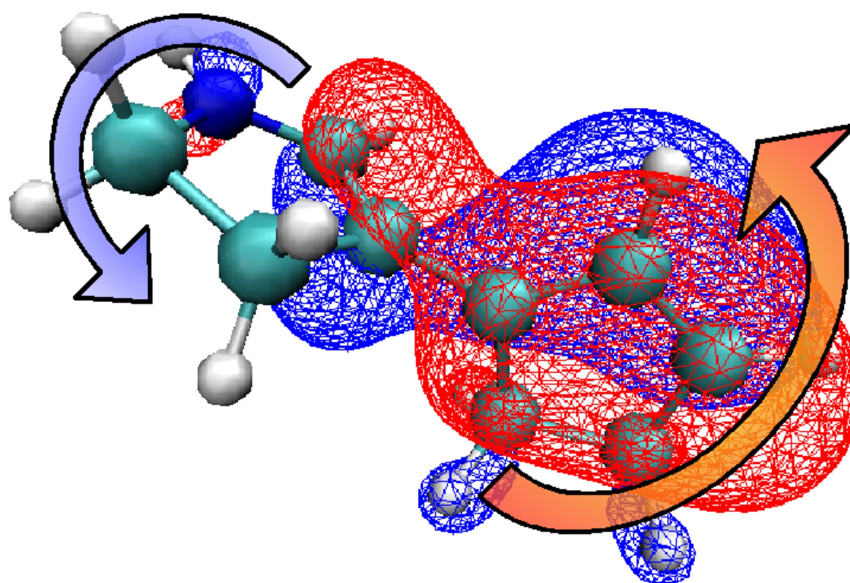
[3] L'orbitale I non è riportato poiché riguarda solo l'anello pirrolinico, senza essere interessato dalla torsione, ma è stato verificato in ogni punto.



(a) I, occupazione 1.99675, nessuna coppia



(b) II, occupazione 1.92947, coppia Trans τ_t



(c) II!, occupazione 1.92713, coppia Cis τ_c

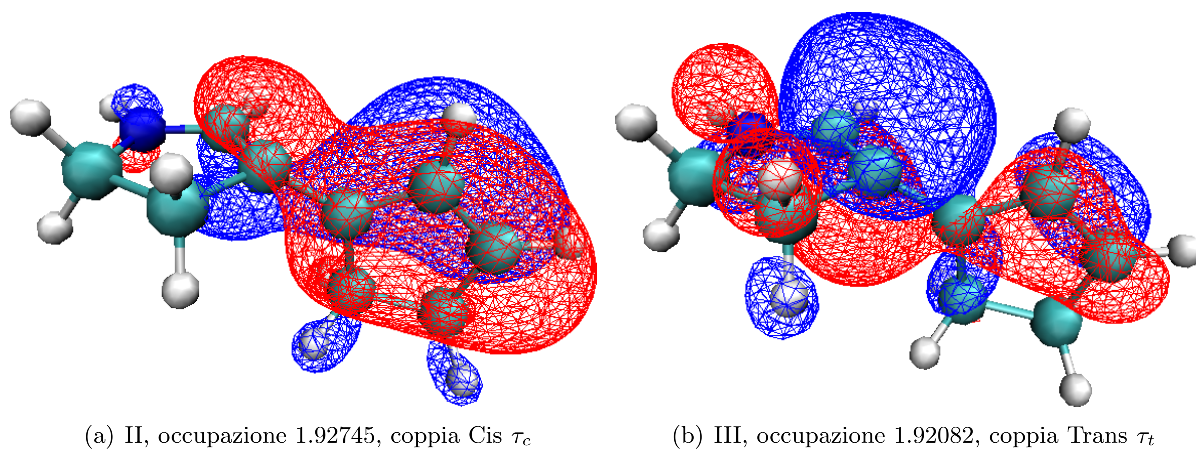
Figura 2.23: I tre orbitali occupati nella geometria di intersezione conica.

Tabella riassuntiva degli orbitali ITP						
X	P_3	Regione	Coppia τ II	Coppia τ III	Δ occ. (II-III)	Figura
90°	80°	Cis	Cis	Trans	0.00663	2.24
	90°	Trans	Trans	Cis	0.00234	2.23
	100°	Trans	Trans	Cis	0.00995	2.25
92°	80°	Cis	Cis	indet	0.00610	2.26
	90°	Trans	Trans	Cis	0.00345	2.27
	100°	Trans	Trans	Cis	0.01131	2.28
88°	80°	Cis	Cis	Trans	0.00708	2.29
	90°	Cis	indet	Cis	0.00205	2.30
	100°	Trans	Trans	Cis	0.00902	2.31

Tabella 2.5: Tabella riassuntiva degli orbitali II e III per l'interazione torsione-piramidalizzazione

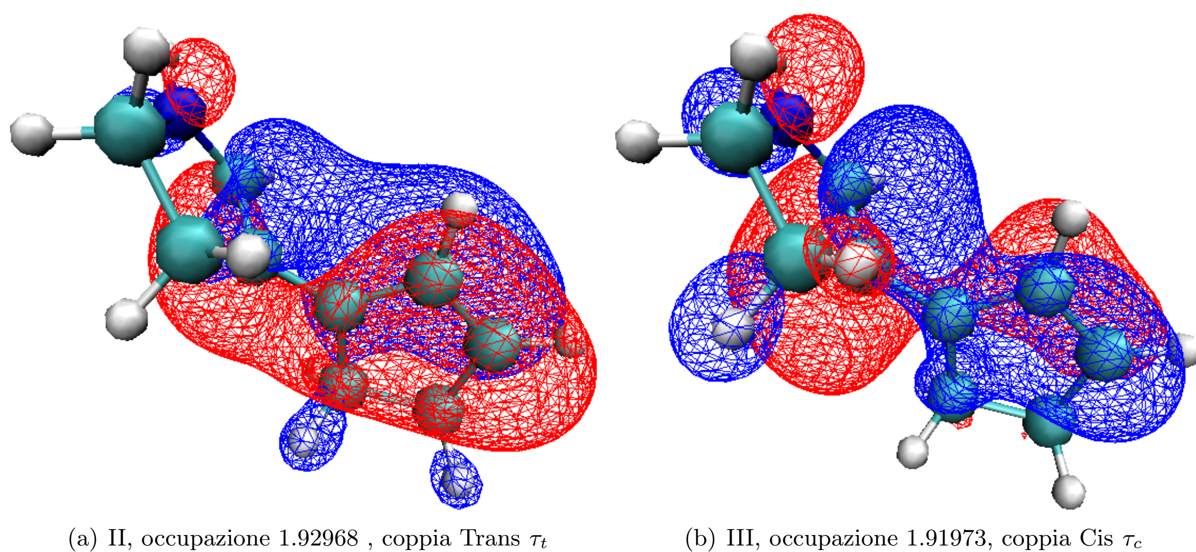
- La coppia generata dall'orbitale meno occupato: trans o cis.
- La differenza tre le occupazioni II e III della matrice densità elettronica
- il riferiento all'immmagine degli orbitali riprodotta nelle pagine successive

Su tutti i punti della griglia l'ipotesi delle "bande elastiche" prevede correttamente la regione di rilassamento cui appartiene ogni geometria. L'unica incertezza si ha nel punto X=88°,P_3=90° poiché l'orbitale II non presenta alcuna "banda elastica", e la direzione di rilassamento è invece espressa correttamente dall'orbitale III.



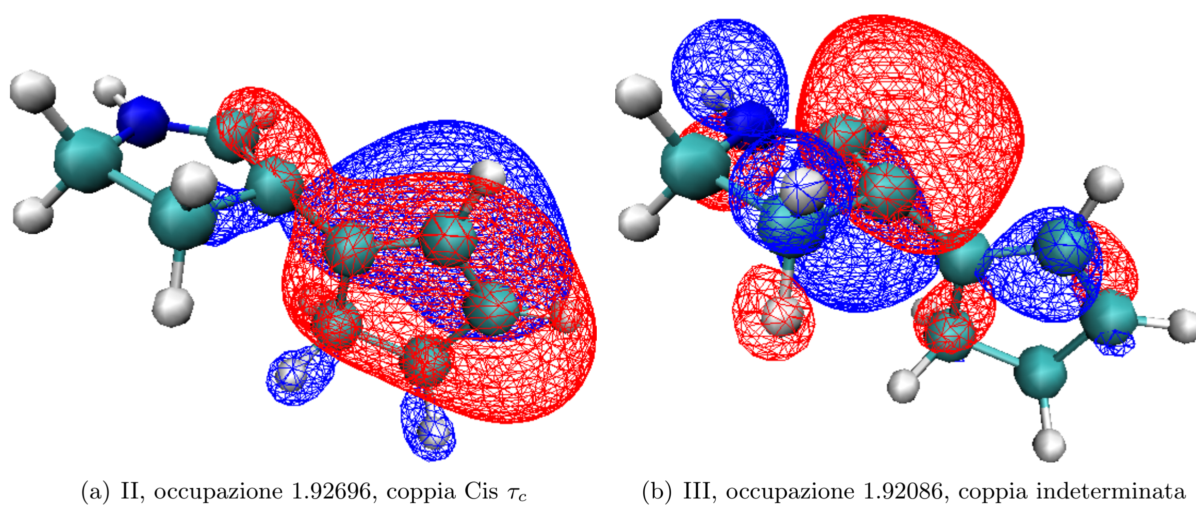
(a) II, occupazione 1.92745, coppia Cis τ_c (b) III, occupazione 1.92082, coppia Trans τ_t

Figura 2.24: X=90°, P$_3$=80°



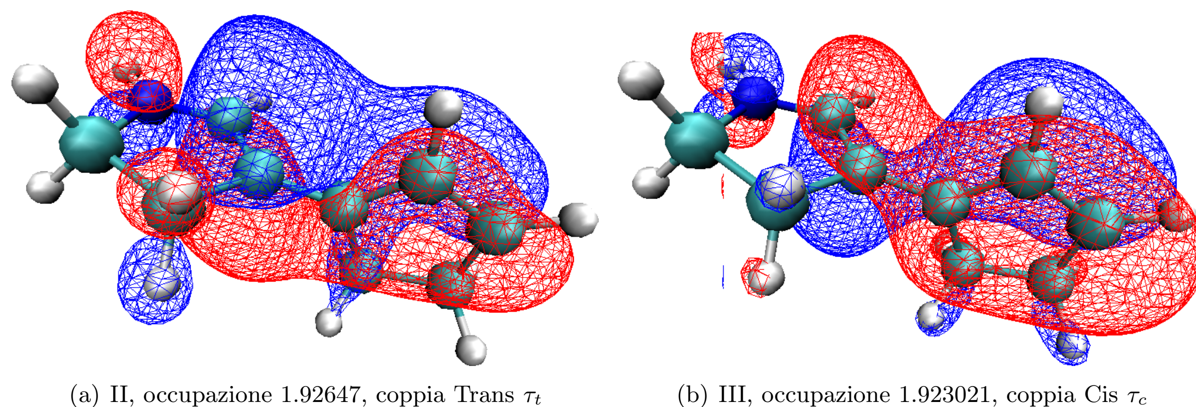
(a) II, occupazione 1.92968 , coppia Trans τ_t (b) III, occupazione 1.91973, coppia Cis τ_c

Figura 2.25: X=90°, P$_3$=100°



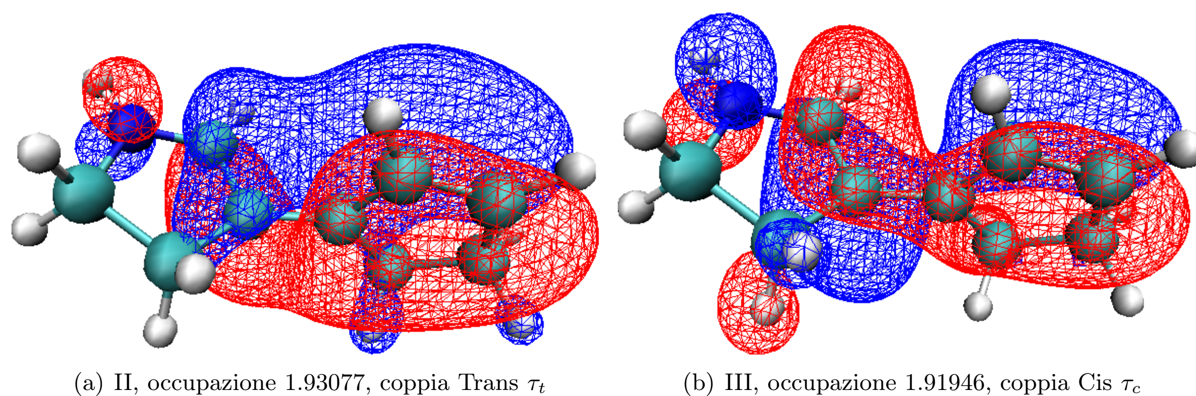
(a) II, occupazione 1.92696, coppia Cis τ_c (b) III, occupazione 1.92086, coppia indeterminata

Figura 2.26: X=92°, P$_3$=80°



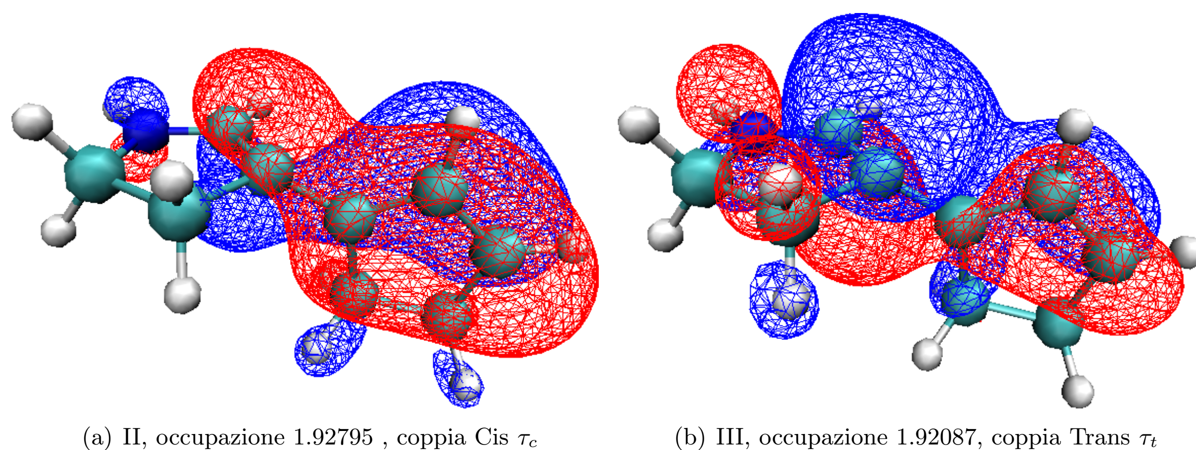
(a) II, occupazione 1.92647, coppia Trans τ_t (b) III, occupazione 1.923021, coppia Cis τ_c

Figura 2.27: X=92°, P_3=90°



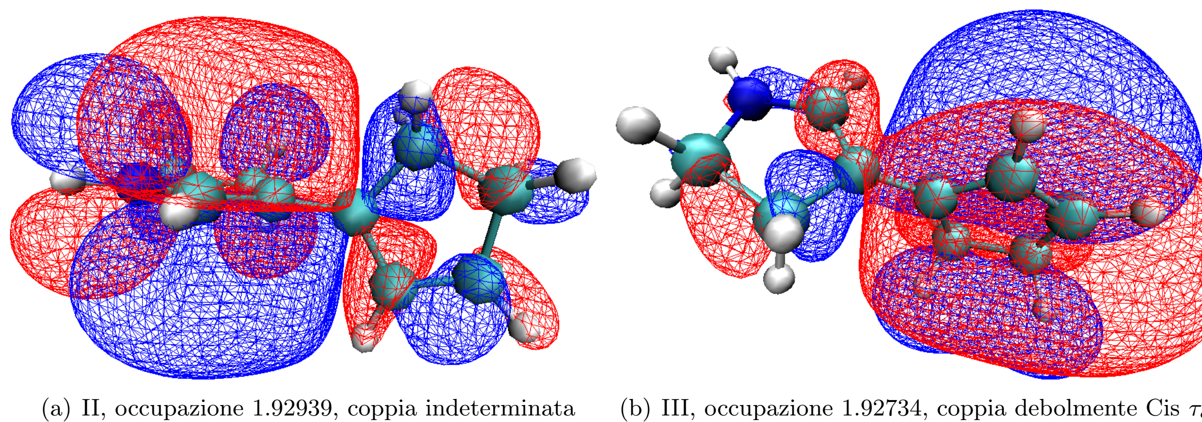
(a) II, occupazione 1.93077, coppia Trans τ_t (b) III, occupazione 1.91946, coppia Cis τ_c

Figura 2.28: X=92°, P_3=100°



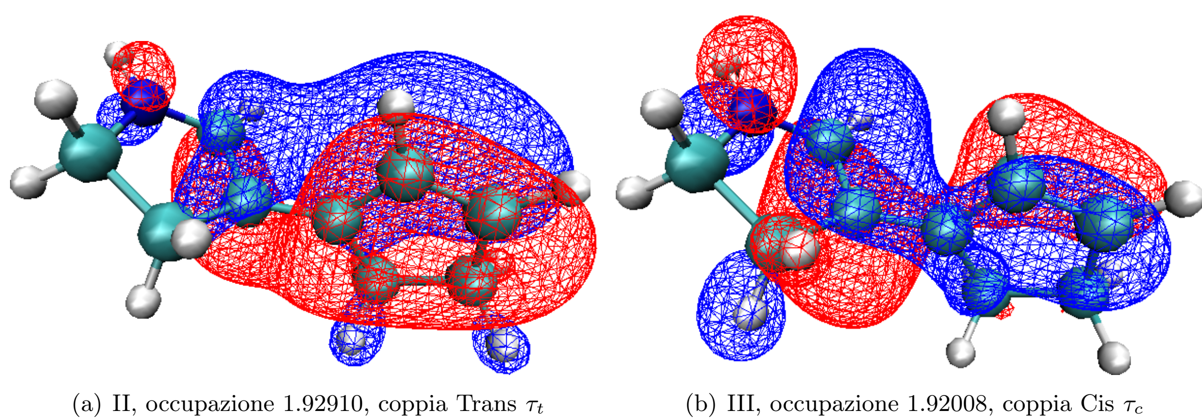
(a) II, occupazione 1.92795 , coppia Cis τ_c (b) III, occupazione 1.92087, coppia Trans τ_t

Figura 2.29: X=88°, P_3=80°



(a) II, occupazione 1.92939, coppia indeterminata (b) III, occupazione 1.92734, coppia debolmente Cis τ_c

Figura 2.30: X=88°, P$_3$=90°



(a) II, occupazione 1.92910, coppia Trans τ_t (b) III, occupazione 1.92008, coppia Cis τ_c

Figura 2.31: X=88°, P$_3$=100°

3 Diabatizzazione e forme funzionali

L'analisi delle piramidalizzazioni svolta sulla griglia presentata nel capitolo precedente ha permesso di semplificare il modello quadri-dimensionale (4D) di CPP trascurando la piramidalizzazione del pentene P_2, ritenuta meno significativa rispetto alla piramidalizzazione del pirrolinio P_3, ottenendo così un modello in tre-dimensioni(vedi sez.2.4.5).

In questo capitolo presentiamo il calcolo di una nuova griglia 3D (XPZ) ottenuta vincolando P_2 e variando X,P_3,Z; l'analisi delle PES ricavate permette l'individuazione delle caratteristiche topologiche principali.

Si procede quindi alla diabatizzazione delle superfici ed alla ricerca di una forma funzionale per energia adiabatica e diabatica.

3.1 Seconda griglia: Torsione, Piramidalizzazione, Stretching

La seconda scansione è stata realizzata lungo la coordinata di torsione X, la piramidalizzazione P_3 e lo stretching alternato Z, sulla griglia di 20x9x21=3780 punti (**XPZ**) data da tutte le combinazioni di:

- $X \in \{89.53601°; \quad 10°i, \quad 0 < i < 18, i \in \mathbb{Z}\}$, ovvero da 0° a 180° con step di 10°, più il punto di CI esatta a 89.53601°.
- $P_2 = 90.989663°$ (vincolata valore alla CI)
- $P_3 \in \{89.871629° + 5°i, \quad -4 < i < 4, i \in \mathbb{Z}\}$, da 69...° a 109...° con step di 5°
- $Z \in \{\frac{i}{10}, \quad 0 < i < 20, i \in \mathbb{Z}\}$, da 0 a 2 con step di 0.1

A parte le tre coordinate che formano la griglia, il resto della geometria è fissa a quella dell'intersezione conica.

Poiché la griglia si estende fino ai punti cis e trans, abbiamo confrontato tutte le variabili in 𝔐𝔞𝔱𝔯𝔦𝔠𝔢 $\mathcal{Z}$ per le geometrie Trans e CI (in tab.3.1). Le differenze su variabili non incluse nelle nostre coordinate sono ampiamente trascurabili: le distanze di legame al di fuori del sistema π variano un'ordine di grandezza in meno rispetto a quelle che prendono parte alla coordinata Z; le variazioni negli angoli e nei diedri, poi, sono tutte entro 1°.

Per calcolare tutte le proprietà necessarie si è svolta una doppia scansione. Prima con $\mathcal{G}aussian$ abbiamo determinato gli orbitali dello spazio attivo punto per punto e le distribuzioni di carica sui due anelli; quindi con MOLCAS 7, utilizzando gli orbitali calcolati da $\mathcal{G}aussian$, per calcolare i momenti dipolari su tutti e due gli stati elettronici con metodo RASSI.

DISTANZE	ΔCI-Trans Å
Sistema π (Z)	
B10	0.03531
B6	-0.04188
B2	0.09031
B5	-0.05866
B9	0.02969
Altri legami C-C	
B4	-0.01778
B7	0.00358
B8	-0.00333
B11	0.00041
Legami C-H ibrid. sp2	
B16	-0.00833
B17	-0.00617
B18	0.00611
B19	0.00491
B12	-0.00303
B13	-0.00269
Altri legami C-H	
B14	-0.00271
B15	-0.00235
B20	0.00447
B21	0.00434
B22	0.00693
B23	0.06077

ANGOLI	ΔCI-Trans°
Pentene: P_2	
A2	0.98171
A4	0.98171
A5	0.98171
Interni	
A8	-0.49843
A9	-0.58804
H legati al sis.π	
A16	-0.14427
A17	1.35587
Altri H	
A20	-1.07539
A21	-1.00763
A22	-0.59537
A23	-0.22052
Pirrolinio: P_3	
A3	-0.11856
A7	-0.11856
A6	-0.11856
Interni	
A10	0.49577
A11	-0.49309
H legati al sis.π	
A18	-0.84466
A19	0.69697
Altri H	
A8	-0.49843
A12	-0.16730
A14	0.68977
A15	0.48541

DIEDRI	ΔCI-Trans°
Torsione X	
D3	-90.44776
Esterni al Pentene	
D4	-2.72148
D5	-0.64873
Esterni al Pirrolinio	
D6	2.59320
D7	3.67011
Altri	
D8	-0.15804
D9	0.46230
D10	0.03226
D11	-0.04045
D12	-0.86258
D13	0.43899
D14	-0.01458
D15	-0.77337
D16	-0.13863
D17	0.5097
D18	0.15848
D19	-0.38077
D20	-1.13473
D21	1.25799
D22	-0.88802
D23	0.96130

Tabella 3.1: Confronto tra tutte le variabili della Matrice $\mathcal{Z}$ per le geometrie Trans e CI

Entrambi i calcoli (*Gaussian* e MOLCAS) hanno restituito delle PES: si è optato per utilizzare i risultati di MOLCAS in vista di una futura raffinazione del calcolo, con introduzione della correlazione elettronica a livello CASPT2 (non ancora eseguita). Non c'è comunque differenza significativa tra le energie calcolate con MOLCAS e con *Gaussian* .

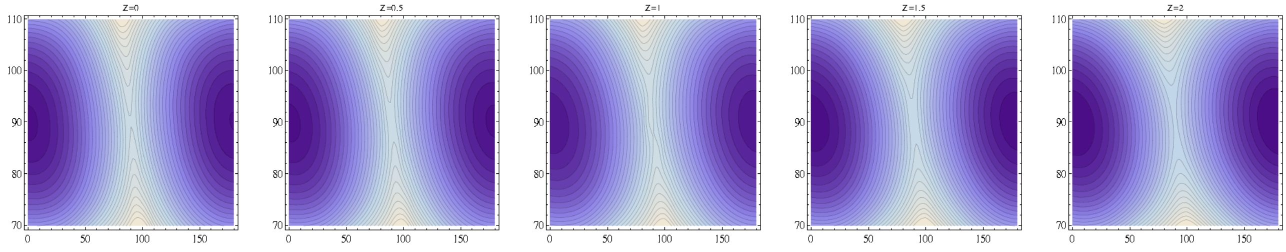
3.1.1 Topologia delle PES

La griglia XPZ condivide con la già studiata XPP la coordinata di torsione e quella di piramidalizzazione del pirrolinio. Ponendoci a Z=1 ritroviamo perciò le stesse proprietà dipendenti da X,P_3, principalmente i MEP, una linea di quasi-degenerazione tra gli stati e le due regioni di rilassamento sullo stato fondamentale. Come mostrato dalle curve di livello (fig.3.1(a),3.1(b)) e dai cammini di energia minima in funzione di Z, la topologia del piano X,P_3 non viene essenzialmente modificata dal valore dello stetching.

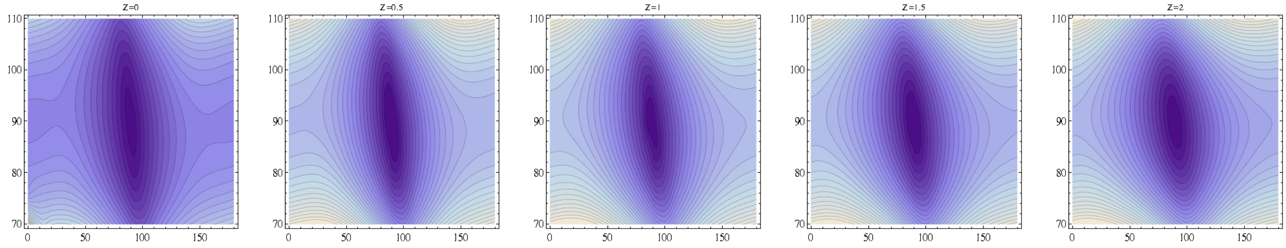
In figura 3.2 sono presentati i MEP sulle superfici di potenziale dei due stati elettronici adiabatici in funzione di X, ovvero per ogni valore di isomerizzazione abbiamo cercato il minimo sul piano P_3,Z. Sullo stato fondamentale il minimo lungo la coordinata Z (fig.3.2(b)) si sposta, quasi linearmente, da Z=0 in Trans a Z=1 in CI, per poi tornare a Z=0 in Cis. Viceversa su E_{S_1} il minimo si trova a Z=1.5 negli isomeri Trans e Cis, passando per Z=1 nella CI.

Il minimo lungo la coordinata di piramidalizzazione invece (fig.3.2(a)) si sposta da 90° di Trans, fino a P_3= 95° pochi gradi di torsione prima della CI, saltando a P_3=85° dopo la CI per poi risalire fino a P_3=90° nella geometria Cis.

Sullo stato eccitato S_1, viceversa, il MEP decresce lungo la piramidalizzazione dai P_3=90° della geometria Trans fino a P_3=85° pre-CI, quindi aumenta a P_3=95° dopo la CI (più gradualmente rispetto al MEP su E_{S_0}) per tornare a P_3=90° in Cis.

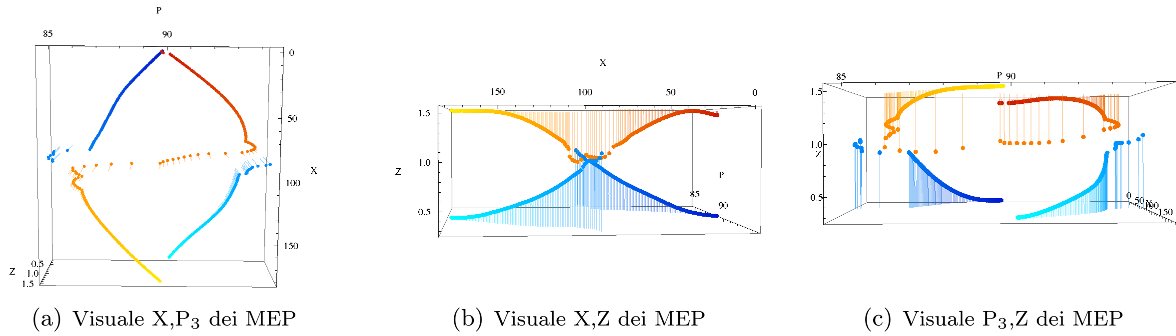


(a) Curve di livello E_{S_0} in funzione di X (ascissa) e P_3 (ordinata), a cinque valori di Z 0, 0.5, 1, 1.5, 2



(b) Curve di livello E_{S_1} in funzione di X e P_3

Figura 3.1: Sostanziale invarianza dell'ITP rispetto allo stretching Z



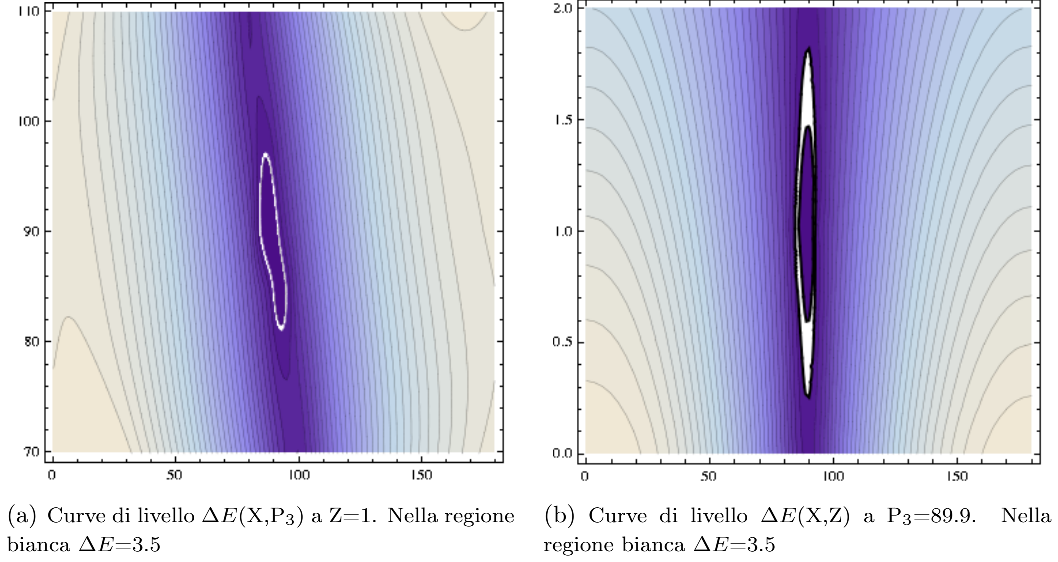
(a) Visuale X,P_3 dei MEP (b) Visuale X,Z dei MEP (c) Visuale P_3,Z dei MEP

Figura 3.2: Diverse visuali dei cammini di energia minima (MEP). Lo stato fondamentale è in sfumature di blu funzioni della torsione, dal chiaro (X=180°, trans) allo scuro (X=0°, cis). Quello eccitato va dal giallo (X=180°) al rosso (X=0°).

Le superfici di energia potenziale nello spazio XPZ presentano solamente una linea di quasi-degenerazione (fig.3.3(a)), dipendente principalmente da X,P_3 mentre la coordinata Z ha l'effetto modulare la differenza di energia (fig.3.3(b)). Il contributo di Z diventa fondamentale nel punto di intersezione conica: in fig.3.4 sono riportate in grafico le due superfici ad X,P_3 nel punto di CI, e si nota come a Z=1 le energie formino una cuspide in cui la loro differenza diminuisce rapidamente.

3.2 Funzione d'onda e diabatizzazione

Come sottolineato nella sezione precedente, nel punto di intersezione conica le superfici di energia potenziale calcolate sui due stati elettronici presentano una discontinuità, percui variano rapi-



(a) Curve di livello ΔE(X,P$_3$) a Z=1. Nella regione bianca ΔE=3.5

(b) Curve di livello ΔE(X,Z) a P$_3$=89.9. Nella regione bianca ΔE=3.5

Figura 3.3: Linee di quasi degenerazione nello spazio XPZ

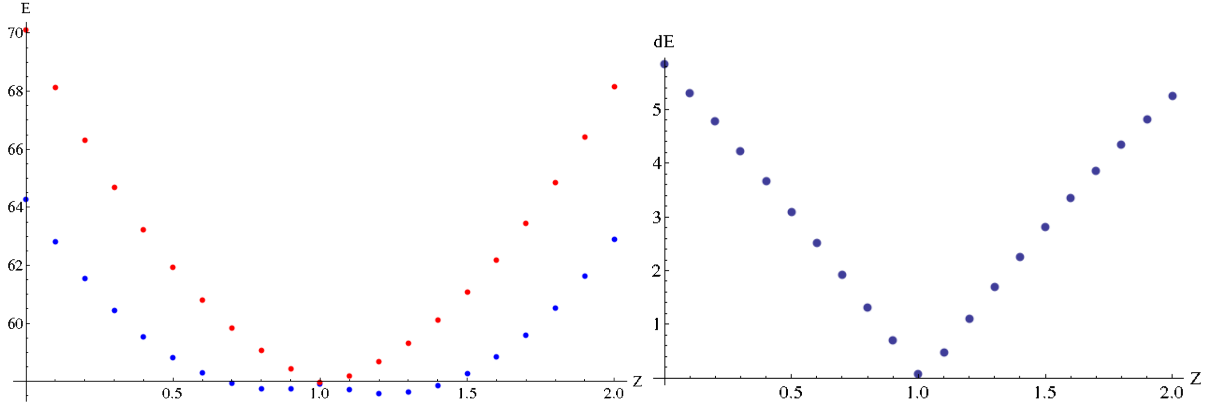


Figura 3.4: Energie dei sue stati in funzione di Z (X=90°, P$_3$=90°); in rosso E$_{S0}$, nero E$_{S1}$. In Z=1 raggiungono con una cuspide la massima degenerazione. A destra: differenze tra le energie.

damente in funzione delle coordinate nucleari XPZ. Questo pone difficoltà nel momento in cui si vogliano utilizzare le PES per condurre calcoli di dinamica, poiché nel punto di singolarità gli accoppiamenti non-adiabatici (derivativi) tra i due stati tendono ad infinito e rendono così impossibile il calcolo.

Il concetto di *stati elettronici diabatici* ha un ruolo centrale nel trattamento dinamico di processi non-adiabatici [23]. Uno stato diabatico è definito in modo da non soffrire della forte dipendenza dalle coordinate nucleari in prossimità di una intersezione conica: gli accoppiamenti cinetici non-adiabatici tra gli stati adiabatici, singolari attorno alla CI, vengono invece sostituiti da un accoppiamento diabatico di tipo potenziale tra i due stati diabatici, che varia in maniera *smooth* con le coordinate nucleari, anche nella regione della CI.

Stati rigorosamente diabatici generalmente non possono essere definiti per molecole poliatomiche come il CPP; ciò nonostante è possibile approssimare stati diabatici accettabili per lo studio della dinamica, detti stati *quasi-diabatici*.

Gli stati quasi-diabatici possono essere calcolati con tre classi di strategie, a seconda dell'accuratezza e del costo computazionale: il metodo più elaborato prevede il calcolo degli accoppiamenti derivativi nelle coordinate rilevanti.

Poiché gli accoppiamenti non-adiabatici diventano estremamente complessi da ricavare per grandi sistemi molecolari, il secondo metodo sfrutta invece esclusivamente l'energia adiabatica ed i gradienti nella differenza tra le energie attrono alla CI. In tal modo non è necessario svolgere dispendiosi calcoli di quantistici aggiuntivi, ma si sfruttano esclusivamente le energie che già si devono già conoscere prima di qualsiasi calcolo dinamico.

Una via di mezzo, in termini di affidabilità dei risultati e costo, è considerare informazioni più facilmente calcolabili riguardanti le funzioni d'onda elettroniche: proprietà in grado di indicare il mescolamento tra gli stati elettronici in funzione della geometria, e utilizzabili perciò per definire una trasformazione che possa regolarizzarli in stati quasi-diabatici, dipendenti in modo più *smooth* dalla geometria.

Il CPP è una specie carica positivamente, e la distribuzione di questa carica sulla molecola dipende dalla funzione d'onda: perciò la carica potrebbe essere una buona proprietà per avere informazioni sullo stato elettronico del CPP. Per stabilirlo, abbiamo indagato le proprietà della carica nello spazio XPZ: per ogni punto della griglia abbiamo sommato le cariche di tutti gli atomi di ciascun anello in due numeri, ChPi (carica sul pirrolinio) e ChPe (carica sul pentene). Le figure 3.5 illustrano l'andamento delle cariche in funzione delle tre coordinate.

Allo stato fondamentale e nelle geometrie di bassa energia, la carica è prevalentemente sull'anello pirrolinico, ChPi>ChPe. In posizioni più prossime alla intersezione conica la differenza di carica tra i due anelli diminuisce gradualmente, e nelle immediate vicinanze alla CI ci sono forti discontinuità lungo tutte e tre le coordinate. Distorsioni lungo P_3 e soprattutto Z(>1) portano la carica sull'anello pentenico, ChPe>ChPi, come mostrato in 3.5(a). L'andamento su S_1 è complementare al precedente: il passaggio di stato in una certa geometria, dunque, trasferisce la carica da un anello all'altro, eccetto che in quelle conformazioni dov'è distribuita metà e metà tra pentene e pirrolinio.

La frazione di carica sui due anelli è una proprietà alquanto rudimentale su cui basarci per diabatizzare le PES: ad esempio, essendo una somma bruta non tiene conto dell'atomo sul quale si trova effettivamente la carica.

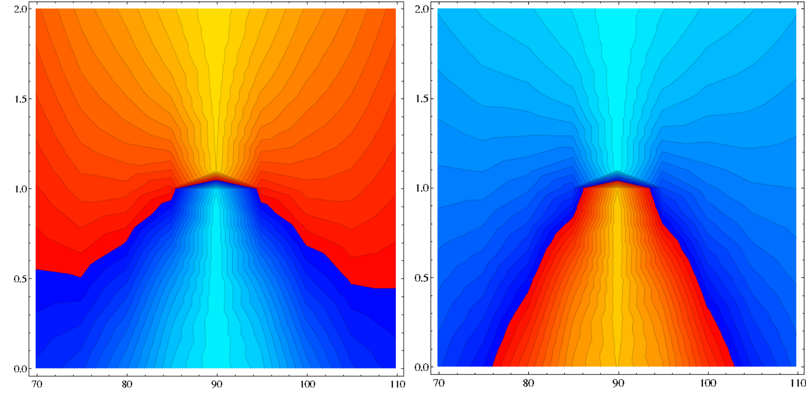
Il momento dipolare è un operatore monoelettronico facilmente calcolabile per tutti i punti della nostra griglia, impiegando il metodo RASSI di MOLCAS 7. Dal calcolo si ottengono tre matrici i cui elementi rappresentano le componenti dei momenti dipolari sui due stati ed il momento dipolare di transizione tra i due, per ciascuna coordinata cartesiana.

$$M_x = \begin{pmatrix} \mu_x^{S_0} & \mu_x^{tr} \\ \mu_x^{tr} & \mu_x^{S_1} \end{pmatrix} \quad M_y = \begin{pmatrix} \mu_y^{S_0} & \mu_y^{tr} \\ \mu_y^{tr} & \mu_y^{S_1} \end{pmatrix} \quad M_z = \begin{pmatrix} \mu_z^{S_0} & \mu_z^{tr} \\ \mu_z^{tr} & \mu_z^{S_1} \end{pmatrix}$$

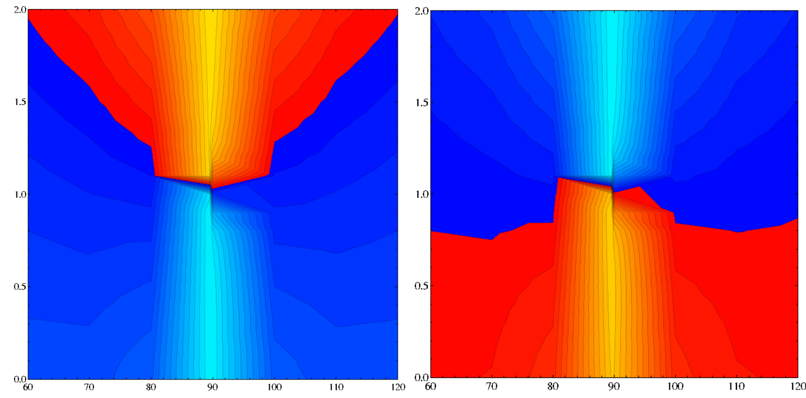
$$\mu_{S_0} = (\mu_x^{S_0}, \mu_y^{S_0}, \mu_z^{S_0})$$

$$\mu_{S_1} = (\mu_x^{S_0}, \mu_y^{S_0}, \mu_z^{S_0})$$

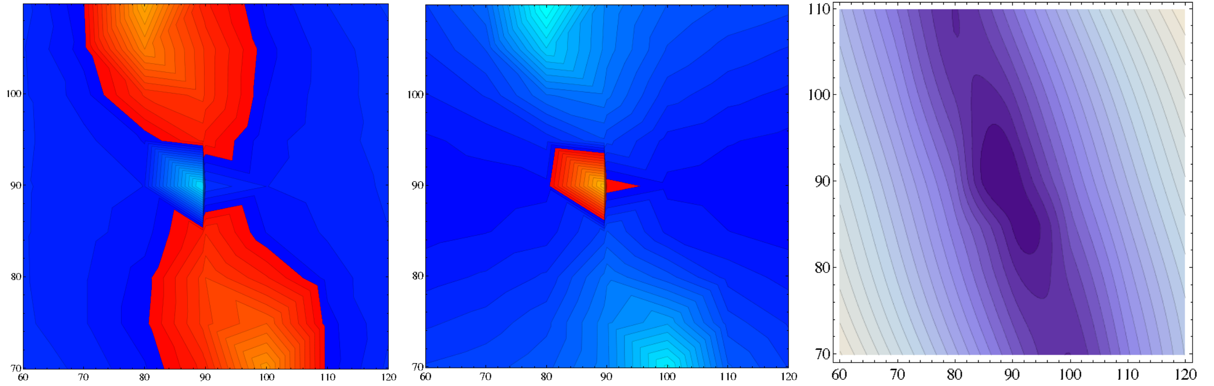
$$\mu_{tr} = (\mu_x^{tr}, \mu_y^{tr}, \mu_z^{tr})$$



(a) Coordinata P_3 in ascissa e Z in ordinata. A sinistra S_0, destra S_1



(b) Coordinata X in ascissa e Z in ordinata. A sinistra S_0, destra S_1



(c) Coordinata X in ascissa e P_3 in ordinata. A sinistra S_0, mezzo S_1. A destra: ΔE nelle stesse coordinate; la linea di quasi degenerazione è sovrapponibile a quella lungo la quale le cariche si scambiano tra gli anelli e raggiungono la massima separazione (aree chiare)

Figura 3.5: Distribuzione di cariche sui due anelli. Le curve di livello indicano la *differenza* tra la carica totalizzata dall’anello pirrolinico e quello pentenico. In sfumature blu differenze positive, con più carica localizzata sul pirrolinio. In sfumature rosse differenze negative, con più carica spostata sul pentene. In colonna a destra le cariche su S_0, a sinistra su S_1. Le sfumature più chiare indicano massima separazione.

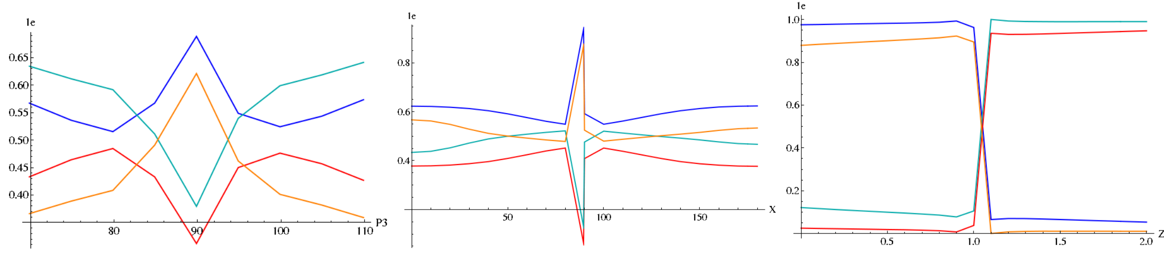


Figura 3.6: Distribuzione di carica tra i due anelli intorno alla CI, in funzione di una coordinata per volta. Curve blu e ciano: carica sul pirrolinio rispettivamente su S_0 ed S_1; curve rossa e arancione: carica sul pentene su S_0 ed S_1.

MOLCAS infatti calcola queste proprietà in un sistema di riferimento cartesiano, quindi le tre coordinate x,y,z corrispondono agli assi cartesiani arbitrariamente scelti dal programma. Abbiamo dunque fissato tre assi nel nostro sistema di coordinate interne 3.7, con origine in C2:

- A_x è il versore definito dalla differenza vettoriale C3-C2
- A_z è il versore definito da X1-C2
- A_y è perpendicolare ai due precedenti, diretto nel semispazio contenente C5

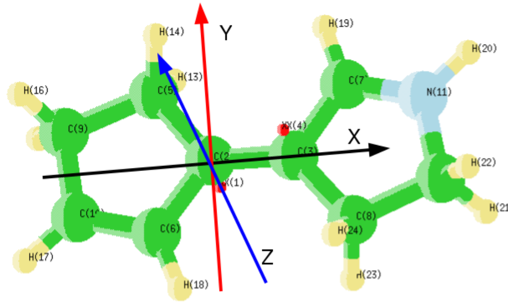


Figura 3.7: I tre assi cartesiani

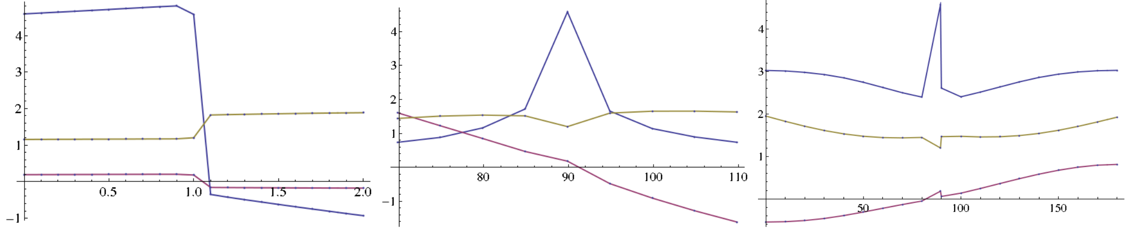
Per ogni punto della griglia si è calcolata la trasformazione necessaria per riportare C2 in origine, C3 lungo l'asse X e X1 lungo l'asse Z. La matrice di rotazione torvata è invariabilmente la seguente:

$$R = \begin{pmatrix} 9.99850824e^{-1} & -5.60541442e^{-4} & -1.72631440e^{-2} \\ 0 & 9.99473253e^{-1} & -3.24533108e^{-1} \\ 1.72722421e^{-2} & 3.24484696e^{-2} & 9.99324155e^{-1} \end{pmatrix}$$

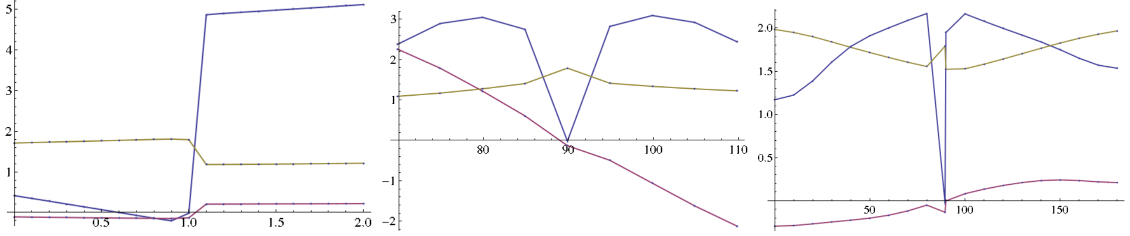
Applicando la rotazione R alle tre componenti $\mu_{S_0}, \mu_{S_1}, \mu_{tr}$ otteniamo dei momenti dipolari definiti rispetto a degli assi significativi nelle nostre coordinate interne.

Le tre componeti di $\mu_{S_0}, \mu_{S_1}, \mu_{tr}$ sono riportate nei grafici in fig.3.8 come funzioni delle tre coordinate di reazione XPZ.

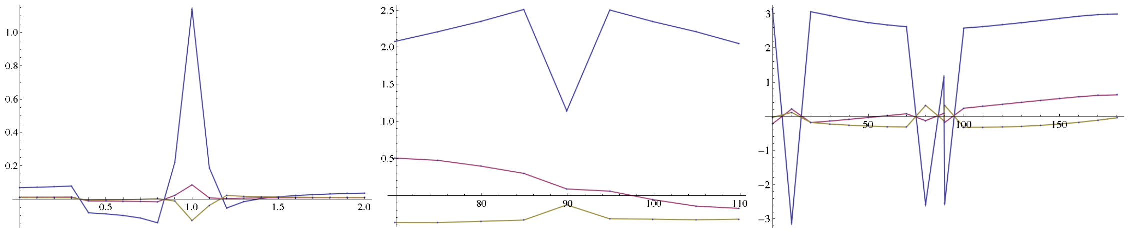
Concentriamoci sulle componenti M_x della matrice momento di dipolo, ovvero quella diretta lungo l'asse A_x (il primo grafico di ciascuna fig.3.8(a),3.8(b),3.8(c)),



(a) Le tre componenti di μ_{S_0} in funzione (da sinistra) di Z,P,X mantenendo le altre due coordinate fisse alla CI



(b) Le tre componenti di μ_{S_1} in funzione (da sinistra) di Z,P,X mantenendo le altre due coordinate fisse alla CI



(c) Le tre componenti di μ_{tr} in funzione (da sinistra) di Z,P,X mantenendo le altre due coordinate fisse alla CI. Il segno del momento di transizione è calcolato arbitrariamente in Molcas.

Figura 3.8: Componenti dei momenti dipolari sui due stati in funzione di Z, P, Z. Colori: μ_x in blu, μ_y in viola, μ_z in ocra.

- L'asse A_x indica la posizione della carica; il trasferimento da un anello all'altro percorre infatti proprio la direzione di quest'asse.

- M_x, diretto lungo A_x, è la componente che varia più drasticamente, in funzione di tutte e tre le coordinate; questo è particolarmente evidente per la componente extradiagonale momento dipolare di transizione (trascurando i cambiamenti di segno arbitrari, vedi sez.3.3.1)

- La rottura del legame 3,2 si ripercuote sul sistema π ridistribuendo elettroni, carica e modificando la funzione d'onda. Il sistema coniugato si sviluppa principalmente lungo l'asse A_x, e le variazioni di distanze nucleari possono ben essere approssimate a differenze di posizione lungo quell'asse.

- In funzione di Z, M_x riproduce qualitativamente l'andamento delle cariche: ciò conferma che Z sia la coordinata principale lungo la quale gli stati elettronici adiabatici si trasformano l'uno nell'altro e che M_x ne indichi la maggior parte dell'effetto sulla funzione d'onda.

Per questi motivi abbiamo scelto M_x come proprietà della funzione d'onda indicatrice dello stato elettronico.

La diabatizzazione consiste ora nel cercare una trasformazione che diagonalizzi M_x: i nuovi stati diabatici dovranno avere l'uno momento dipolare fortemente direzionalizzato verso il pirrolinio, l'altro verso il pentene, e momento dipolare di transizione nullo. Ragionando in termini di cariche, nella base diabatica il pirrolino ospiterà la carica positiva in uno stato ed il pentene nell'altro.

Per ogni punto della griglia calcoliamo la matrice di trasformazione D che diagonalizza M_x, restituendo una matrice diagonale i cui elementi μ_a, μ_b costituiscono i momenti dipolari diabatici.

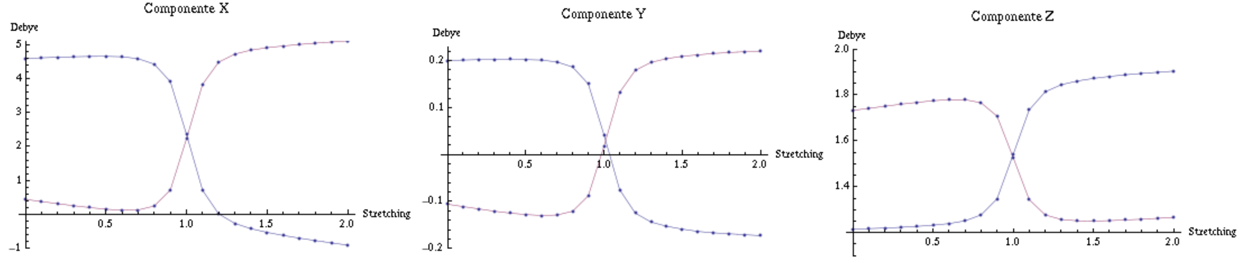
$$D^T M_x D = \begin{pmatrix} \mu_a & 0 \\ 0 & \mu_b \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

Il risultato della diabatizzazione è illustrato nelle figure 3.9: il metodo è efficace poiché i momenti dipolari diabatici sono ben separati nei due stati, ed in tutte le loro componenti - nonostante si sia diagonalizzata solo la componente M_x del momento.

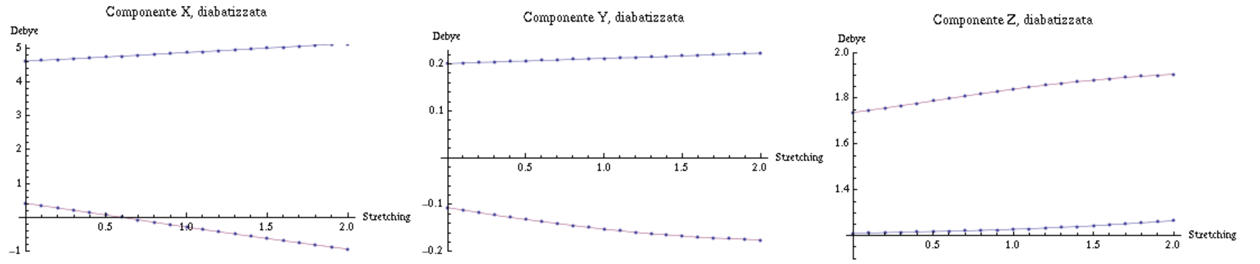
Applicando ora la trasformazione D alla matrice Hamiltoniana otteniamo le energie corrispondenti agli stati diabatici ($V_1$1, $V_2$2) e l'accoppiamento tra i due stati ($V_1$2).

$$D^T H D = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix} \tag{3.2}$$

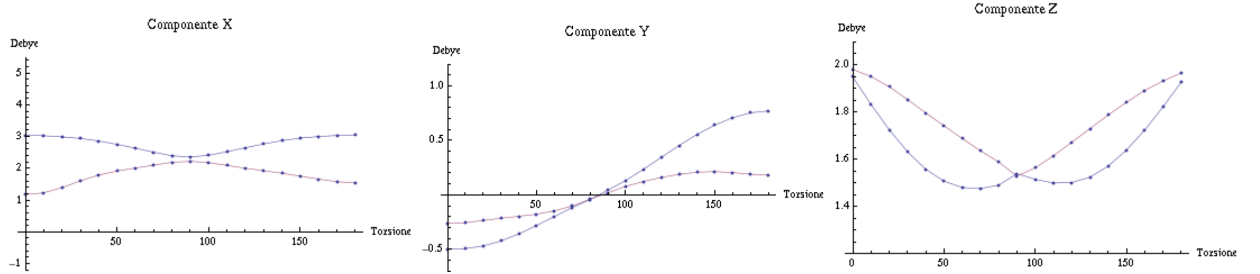
Le superfici diabatiche sono presentate in fig.3.10; si intersecano nelle zone in cui abbiamo visto scambiarsi le cariche ed i momenti dipolari. In funzione di Z (fig.3.10(b)) è particolarmente evidente la differenza tra stati adiabatici e diabatici: i primi presentano una cuspide all'intersezione conica per Z=1, senza attraversarsi nel rispetto della *non-crossing rule*. Le energie diabartiche si intersecano invece procedendo in modo *smooth* il loro andamento parabolico.



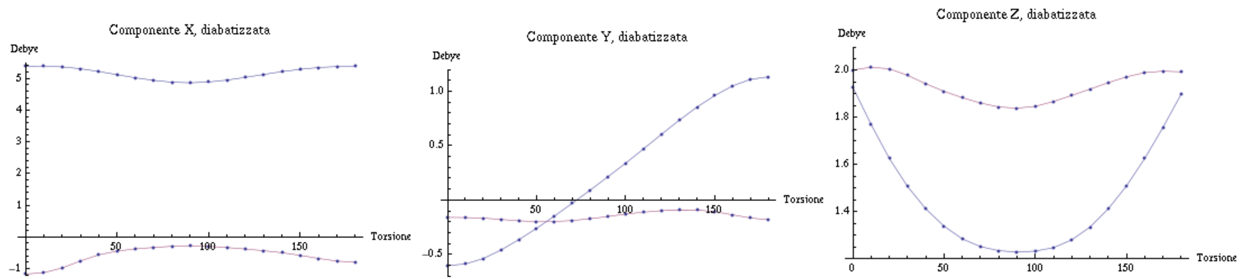
(a) Le tre componenti (da sinistra X, Y, Z) di μ_{S_0} in blu e μ_{S_1} in viola, in funzione di Z



(b) Momento diabatizzato: le tre componenti (da sinistra X, Y, Z) di μ_a in blu e μ_b in viola, in funzione di Z

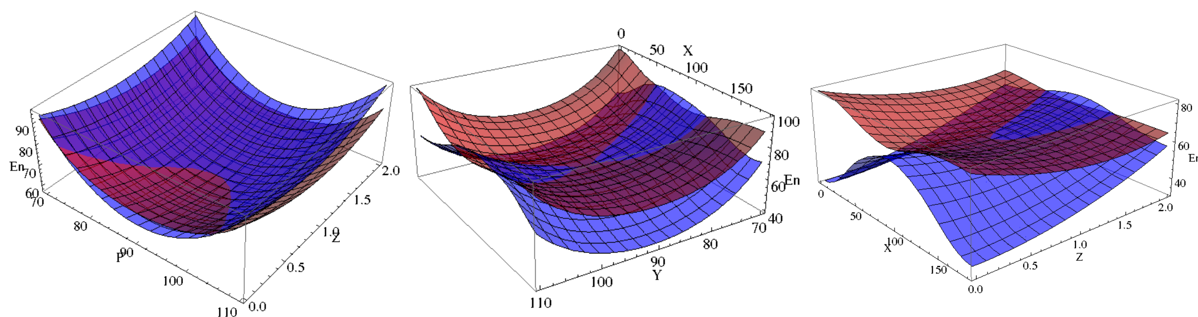


(c) Le tre componenti (da sinistra X, Y, Z) di μ_{S_0} in blu e μ_{S_1} in viola, in funzione di X

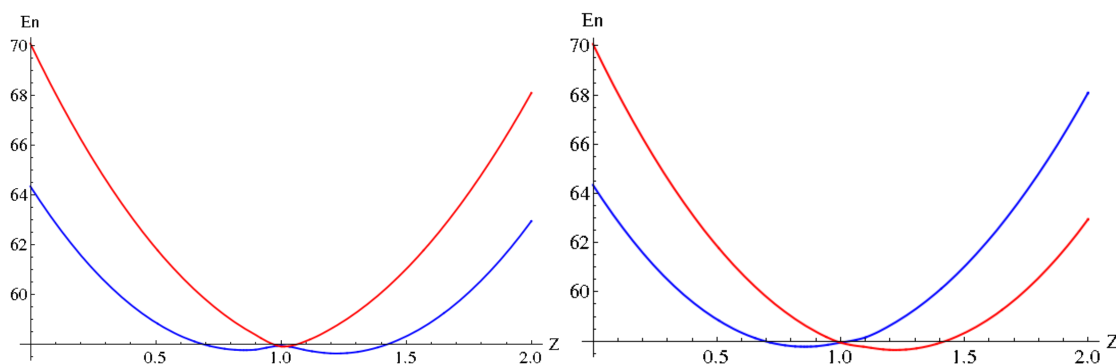


(d) Momento diabatizzato: le tre componenti (da sinistra X, Y, Z) di μ_a in blu e μ_b in viola, in funzione di X

Figura 3.9: Confronto tra gli elementi diagonali della matrice M_x con la proiezione sugli stati diabatici, ovvero μ_1 e μ_2



(a) Superfici diabatiche in funzione di due coordinate per volta, la terza al valore della CI: da sinistra, (P_3,Z), (X,P_3),(X,Z)



(b) L'energia adiabatica (sx) e diabatica (dx) in funzione di Z, (X e P_3 fisse alla CI)

Figura 3.10: Le superfici di energia potenziale negli stati diabatici

Confronto con il modello di diabatizzazione di Stock

Lo schema di diabatizzazione qui impiegato è sostanzialmente diverso da quanto scritto in letteratura riguardo a molecole simili. In particolare Stock [18] ha proposto per il cromoforo della rodopsina un modello a due coordinate di reazione di cui una di torsione ed una di stretching, paragonabili alle nostre X e Z.

Nella sua interpretazione la coordinata X è la quella reattiva responsabile della isomerazzazione e Z è una coordinata che accoppia i due stati elettronici. Nel costruire la matrice diabatica Stock pone un termine di accoppiamento linearmente dipendente da Z, ed i termini diagonali essenzialmente determinati da X. Questo da luogo a due superfici diabatiche che si intersecano per tutta la linea X=90° indipendentemente da Z; uno stato diabatico rappresenta così la geometria Trans e l'altro quella Cis. Nel nostro modello invece l'accoppiamento tra le energie diabatiche dipende quasi esclusivamente dalla torsione: la piramidalizzazione influisce 10 volte meno e lo stretching ha un effetto di due ordini di grandezza più piccolo ancora. Lo stretching, non la torsione, è la coordinata lungo la quale gli stati diabatici si scambiano, infatti del momento dipolare è stata scelta la componente M_x diretta lungo l'asse che maggiormente interessa lo stretching.

Secondo la nomenclatura dei modelli vibronici di Cederbaum et cow. [63] la coordinata Z è quella *di tuning*: lungo Z le superfici adiabatiche si scambiano carattere elettronico ma non c'è quasi accoppiamento tra le diabatiche. Invece, quella torsionale è *di accoppiamento*: le due superfici adiabatiche non cambiano carattere elettronico ma c'è un forte accoppiamento diabatico.

Riteniamo che il modello impiegato abbia maggior senso fisico rispetto a quello proposto

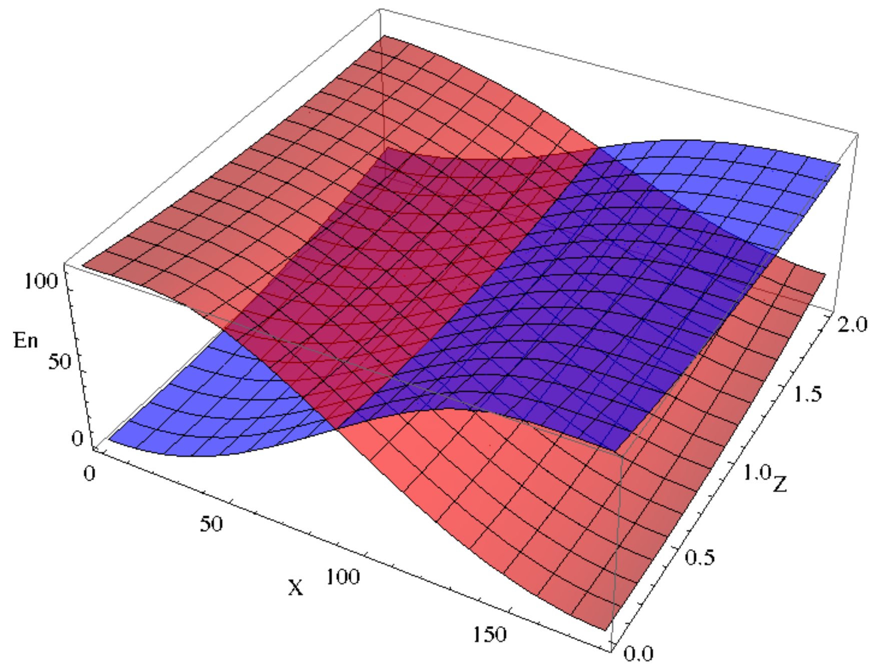


Figura 3.11: Diabatizzazione dei nostri stati adiabatici seguendo il modello proposto da Stock. In funzione di X,Z a P_3=89.9°

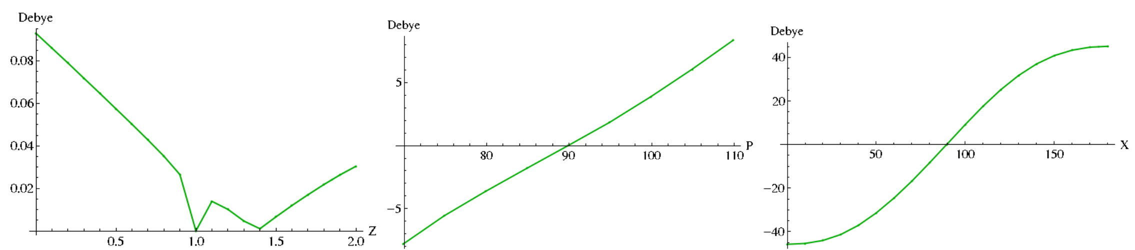


Figura 3.12: Accoppiamento in funzione delle tre coordinate (da sinistra: Z, P, X). A sinistra, l'accoppiamento è talmente piccolo da essere instabile numericamente.

da Stock, perché descrive Cis e Trans con lo stesso stato diabatico perché, dal punto di vista elettronico, le due geometrie sono molto simili.

3.3 Funzione analitica per gli stati adiabatici

Dalla trasformazione eq.3.2 otteniamo due superfici di energia potenziale diabatica V_{11},V_{22} (fig.3.10(a)) ed una superficie di accoppiamento V_{12}. Al fine di sfruttare queste superfici in programmi di dinamica semiclassica e quantistica, nonché in campi di forza per la meccanica molecolare, occorre trovare una forma funzionale computazionalmente leggera che possa restituire tutte le proprietà necessarie a quei tipi di calcolo, quali:

- Energie adiabatiche
- Energie Diabatiche ed accoppiamento
- Derivate parziali delle grandezze precedenti rispetto ciascuna delle tre coordinate C_{rea}

La via più diretta per ottenere questo tipo di forma funzionale è quella del fit lineare delle tre superfici, che possiamo calcolare punto per punto in tutta la griglia. Dai tre fit è facile ottenere le derivate diabatiche analiticamente; applicando la trasformazione inversa alla diabatizzazione possiamo calcolare le energie adiabatiche; infine dalla trasformazione inversa in forma derivata si ottengono le derivate delle energie adiabatiche.

Come accennato in fig.3.8(c), il momento di transizione calcolato con MOLCAS ha un segno arbitrario in ogni punto perché i calcoli sono svolti indipendentemente. Esso è definito in base al segno delle funzioni d'onda perciò, se questa informazione fosse preservata da un punto all'altro, non dovrebbe avere il comportamento random che invece osserviamo.

Il segno di μ_{tr} non ha alcun effetto sulle energie diabatiche, ma determina invece il segno dell'accoppiamento (Acc). Se ne ottiene una superficie assai irregolare, impossibile da fittare correttamente (fig.3.13 a sinistra).

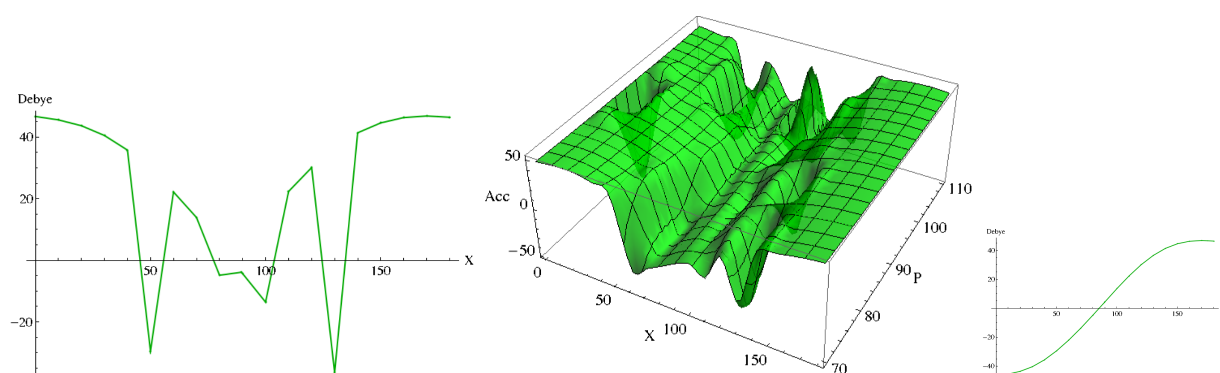


Figura 3.13: Accoppiamento in funzione di X calcolato a Z=0.8, P_3=99.9. A sinistra e nel mezzo, col segno datogli da Molcas; a destra la stessa linea con il segno regolarizzato.

Scegliamo il segno dell'accoppiamento di ciascun punto sulla griglia in modo da formare la superficie più regolare possibile, per restituire continuità al segno della funzione d'onda e semplificare

al massimo il fit. Il metodo impiegato parte dalla considerazione che l'accoppiamento deve essere, al prim'ordine, una retta passante per zero nel punto di intersezione conica [32, 49]. Percorriamo dunque l'Acc lungo una linea di torsione, avendo fermato le altre coordinate, e identifichiamo il punto di Acc minimo, Xmin. Imponiamo quel punto come ad Acc positivo assieme a tutti quelli aventi X>Xmin, e scegliamo il segno negativo per tutti gli Acc di punti con X<Xmin. Ne risulta un piano dal fit semplice ed efficace, in fig.3.14.

La regolarizzazione sull'accoppiamento diabatico per imporre il comportamento atteso restituisce continuità al momento di transizione extradiagonale $\mu^t r$ su base adiabatica, come dimostrato da Santoro.

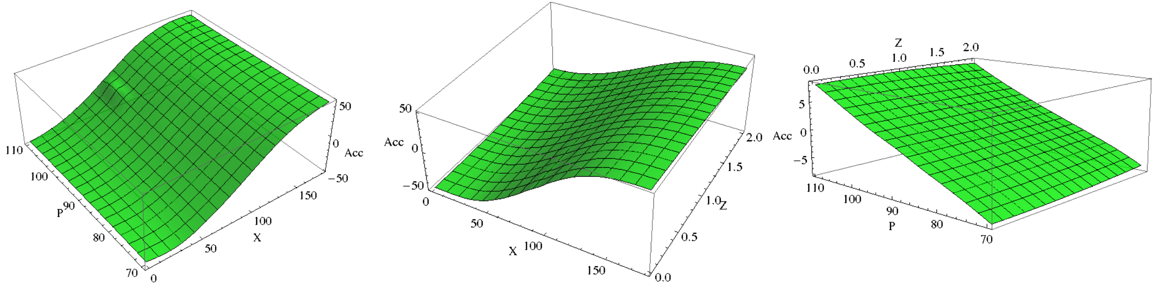


Figura 3.14: Accoppiamento regolarizzato: superficie planare di facile fit

Il fit è stato svolto con il programma Mathematica [62] ricercando il minimo errore per una combinazione lineare, con coefficienti $\lambda_{n,m,q}$, della funzione $\mathbb{F}$:

$$\mathbb{F}_X = \{\cos(nX) - \cos(n89.536010)\}, \quad 0 < n < 6$$
$$\mathbb{F}_{P_3} = \{(P_3 - 89.871629)^n\}, \quad 0 < n < 4$$
$$\mathbb{F}_Z = \{(Z-1)^n\}, \quad 0 < n < 4$$
$$\mathbb{F} = \sum_{n=1}^{6}\sum_{m=0}^{4}\sum_{q=0}^{4} \lambda_{n,m,q}(\cos(nX) - \cos(n89.536010))(P_3 - 89.871629)^m (Z-1)^q +$$
$$\sum_{m=0}^{4}\sum_{q=0}^{4} \lambda_{0,m,q}(P_3 - 89.871629)^m (Z-1)^q$$

Il fit conterrà dunque termini dipendenti da una o due coordinate contemporaneamente, per tener conto degli accoppiamenti tra le coordinate (ad esempio l'ITP in sez.2.5).

Per il fit dell'accoppiamento si sono utilizzate solo le prime due funzioni di P_3 e Z ed i primi 4 coseni di X. Nei paragrafi successivi sono riportati i valori dei coefficienti per le funzioni semplificate: le potenze sono espanse e le potenze dei punti di equilibrio aggiunte al termine noto, riducendo $\mathbb{F}$ alla forma :

$$\mathbb{F} = \kappa + \sum_{n=0}^{6}\sum_{m=0}^{4}\sum_{q=0}^{4} \cos(nX) P_3^m Z^q$$

Coefficienti per la superficie diabatica V_{11}:

Termine noto: $\kappa = 3963.32715674951$

Funzioni $\cos(nX)$:

n	coeff.
1	+217.115382
2	+1332.778533
3	-215.800246
4	-391.217098
5	+8.026211
6	-72.063152

Funzioni (P_3^n):

m	coeff.
1	164.220929
2	+2.630624
3	0.019107
4	+0.000053

Funzioni (Z^n):

q	coeff.
1	-4440.787137
2	915.756070

Funzioni miste $\cos(nX)(P_3^m)$:

n ↓, m →	1	2	3	4
1	-6.93972e+00	6.78326e-02	-1.36717e-04	-6.65753e-07
2	-6.21455e+01	1.06548e+00	-8.05571e-03	2.26661e-05
3	7.63456e+00	-9.62699e-02	4.90385e-04	-7.57488e-07
4	1.73302e+01	-2.89677e-01	2.15487e-03	-6.01461e-06
5	-1.43231e+00	4.16536e-02	-4.40109e-04	1.58748e-06
6	3.71387e+00	-7.00942e-02	5.77522e-04	-1.76025e-06

Funzioni miste $\cos(nX)(Z^m)$:

n ↓, q →	1	2
1	4.77253e+00	-2.72607e+00
2	3.40748e+01	-2.44841e+01
3	3.20348e+00	-1.59079e+00
4	5.76866e+00	-3.91309e+00
5	6.55727e-03	9.19716e-01
6	-1.01410e+00	2.57722e+00

Funzioni miste $\cos(P_3^m)(Z^m)$:

m ↓, q →	1	2
1	1.98270e+02	-3.31695e+01
2	-3.33780e+00	5.38040e-01
3	2.49256e-02	-3.98825e-03
4	-6.96560e-05	1.13765e-05

Coefficienti per la superficie diabatica V_{22}:

Termine noto: $\kappa = 3998.99093051$

Funzioni $\cos(nX)$:

n	coeff.
1	297.820058
2	175.1292169
3	-75.8710489
4	87.037889
5	173.921461
6	139.160875

Funzioni (P_3^n):

m	coeff.
1	-165.298438
2	2.649808
3	-0.019189
4	5.3033413e-05

Funzioni (Z^n):

q	coeff.
1	-4440.787137
2	915.756070

Funzioni miste $\cos(nX)(P_3^m)$:

n ↓, m $_3$ →	1	2	3	4
1	-1.14851e+01	1.65009e-01	-1.04123e-03	2.42970e-06
2	-6.20786e+00	9.14390e-02	-6.56617e-04	1.95312e-06
3	2.57821e+00	-2.71020e-02	6.91250e-05	2.11920e-07
4	-3.91334e+00	6.66198e-02	-5.12016e-04	1.49880e-06
5	-7.80964e+00	1.31896e-01	-9.92634e-04	2.80838e-06
6	-6.19493e+00	1.02776e-01	-7.54977e-04	2.07333e-06

Funzioni miste $\cos(nX)(Z^m)$:

n X↓, q →	1	2
1	-5.23070e-01	-2.49707e+00
2	-1.43252e+01	3.88926e+00
3	4.93237e-01	-3.05146e+00
4	3.04809e+00	-5.93955e+00
5	8.63719e-01	-1.96025e+00
6	2.09983e+00	-3.47894e+00

Funzioni miste $\cos(P_3^m)(Z^m)$:

m ↓, q →	1	2
1	-2.78150e+01	9.90596e+01
2	5.74679e-01	-1.77986e+00
3	-4.76942e-03	1.37059e-02
4	1.38016e-05	-3.83091e-05

Coefficienti per la superficie di accoppiamento V_{12}:

Termine noto: $\kappa = -16.7342746111$

Funzioni $\cos(nX)$:

n	coeff.
1	-87.1362777844
2	12.5694178958
3	8.49199498388
4	6.17103219602

Funzioni (P_3^n):

m	coeff.
1	0.0974926541984
2	0.00103044620733

Funzioni (Z^n):

q	coeff.
1	-12.3455722879
2	6.93514484091

Funzioni miste $\cos(nX)(P_3^m)$:

n X↓, m P_3 →	1	2
1	7.43210e-01	-4.09328e-03
2	-1.10422e-01	-3.02076e-04
3	-9.75932e-02	5.45871e-04
4	-7.87783e-02	1.57733e-04

Funzioni miste $\cos(nX)(Z^m)$:

n X↓, q Z→	1	2
1	2.17239e+01	2.52427e+01
2	-3.69440e+00	3.64576e+00
3	-1.48621e+01	1.44346e+01
4	-2.11647e+00	1.97404e+00

Funzioni miste $\cos(P_3^m)(Z^m)$:

m P↓, q Z→	1	2
1	2.71814e-01	3.98422e-02
2	-1.75528e-03	-1.00075e-03

Stima dell'errore

L'errore associato alle tre superfici diabatiche, ora in forma analitica, si calcola prendendone i valori per ogni punto della griglia e ritrasfromando le energie in adiabatiche. Tra i valori adiabatici provenienti da MOLCAS e quelli calcolati dalle diabatiche fittate si prende il modulo della differenza come stima dell'errore.

Sullo stato fondamentale l'errore medio ammonta a 0.287787 kcal/(mol/punto), su quello eccitato a 0.398211 kcal/(mol/punto). L'andamento dell'errore è mostrato in fig.3.15. Si nota un errore maggiore intorno alla CI, che comunque rimane entro 1-2kcal/mol.

3.3.1 Implementazione in Fortran: E_{pisa}

Le forme funzionali presentate sono state implementate in un programma Fortran chiamato "`Episa`", listato in tab.3.3. Le routine ivi contenute sono state utilizzate nell'ambito della collaborazione con Manuel Dömer ed il prof. Daniele Passerone e per il calcolo di dinamica semiclassica affrontato nel prossimo capitolo.

Il listato comprende solo il controllo da riga di comando e la subroutine `episa` in cui dalle energie diabatiche e dall'accoppiamento si ricavano le energie adiabatiche, con relative derivate.

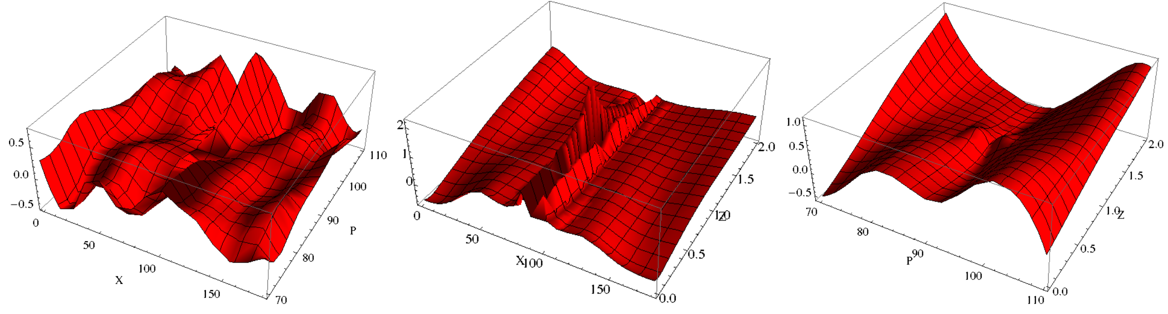


Figura 3.15: Distribuzione dell'errore dovuto al fit delle superfici diabatiche, calcolato rispetto a quelle adiabatiche.

Nel resto del programma sono definite le funzioni $\mathbb{F}$ per ciascuna superficie diabatica dia1, dia2 e per l'accoppiamento coup; quindi sono definite le derivate di queste rispetto alle tre coordinate x,y,z: dia1dx, dia2dx, coupdx, dia1dy, dia2dy, coupdy, dia1dz, dia2dz, coupdz.

Il programma può essere compilato come eseguibile da riga di comando. In questa modalità E_{pisa} legge una riga dallo standard input contenente i tre valori X, P_3, Z separati da spazi e stampa sullo standard output una riga di 23 numeri, di cui i primi 3 sono la ripetizione delle coordinate e gli altri sono le energie adiabatiche e diabatiche e le derivate parziali, come elencato in tab.3.2.

e(1) $\leftarrow$ X	e(8) $\leftarrow \frac{\partial E_{S_0}}{\partial P_3}$	e(13) $\leftarrow$ V_{22} (dia2)	e(19) $\leftarrow \frac{\partial V_{22}}{\partial P_3}$
e(2) $\leftarrow$ P_3	e(9) $\leftarrow \frac{\partial E_{S_1}}{\partial P_3}$	e(14) $\leftarrow$ V_{12} (coup)	e(20) $\leftarrow \frac{\partial V_{12}}{\partial P-3}$
e(3) $\leftarrow$ Z	e(10) $\leftarrow \frac{\partial E_{S_0}}{\partial Z}$	e(15) $\leftarrow \frac{\partial V_{11}}{\partial X}$	e(21) $\leftarrow \frac{\partial V_{11}}{\partial Z}$
e(4) $\leftarrow$ E_{S_0}	e(11) $\leftarrow \frac{\partial E_{S_1}}{\partial Z}$	e(16) $\leftarrow \frac{\partial V_{22}}{\partial X}$	e(22) $\leftarrow \frac{\partial V_{22}}{\partial Z}$
e(5) $\leftarrow$ E_{S_1}	e(12) $\leftarrow$ V_{11} (dia1)	e(17) $\leftarrow \frac{\partial V_{12}}{\partial X}$	e(23) $\leftarrow \frac{\partial V_{12}}{\partial Z}$
e(6) $\leftarrow \frac{\partial E_{S_0}}{\partial X}$		e(18) $\leftarrow \frac{\partial V_{11}}{\partial P_3}$	
e(7) $\leftarrow \frac{\partial E_{S_1}}{\partial X}$			

Tabella 3.2: Significato degli elementi del vettore `e` nella subroutine `episa`

Commentando le linee comprese tra `Begin COMMAND LINE CLIENT` , `End COMMAND LINE CLIENT` il codice può essere compilato come oggetto esterno per importarne la subroutine `episa` mediante link. La subroutine richiede in input le coordinate X,P_3,Z ed un vettore vuoto di dimensione 20, `e`, nel quale memorizzerà i valori elencati nelle posizioni in tab.3.2.

Le variabili x,y,z corrispondono alle nostre X,P_3,Z.

```
! ##############################
! Begin  COMMAND LINE CLIENT
program pisa
! !       E-Pisa - approximate energy v.3
! only for test purpose
! cl usage:
! $ ./episa
! $ echo "90 90 1" | ./episa
real*8 x,y,z,t,a,e
dimension e(20)
13 format(f5.1,X,f5.1,X,f5.1,3X,2(f11.7,X))
15(f10.6,X))
e=0.d0
write(6,*) "Episa command line"
write(6,*) "Feed with Torsion(degrees),&
Piramidalization(degrees), Stretching"
write(6,*) "" Output in AU
write(6,*) "x y z S0 S1 S0'x S1'x S0'y &
S1'y S0'z S1'z dia1 dia2 coup &
dia1'x dia2'x coup'x dia1'y &
dia2'y coup'y dia1'z dia2'z coup'z"
do while(1.eq.1)
read(5,*)x,y,z
!conversion to internal coordinates
z=z*0.23477777138780517
call episa(x,y,z,e)
write(*,13) x,y,z,e
              enddo
end
! End  COMMAND LINE CLIENT
! ##############################
!##############################
!       MAIN SUBROUTINE
!##############################
!  For external programs.
!  Coupling of diabatic energies
!  to obtain the adiabatic
!  energies and the first
!  derivatives in x,y,z. Feed the
!  subroutine with real*8 <x,y,z>
!  and <e> vector with dimension 20.
!  Episa will fill <e> with these values:
!  ADIABATIC VALUES:
!  e(1)=S0, e(2)=S1
!  e(3)=S0'x, e(4)=S1'x
!  e(5)=S0'y, e(6)=S1'y
!  e(7)=S0'z, e(8)=S1'z
!  DIABATIC VALUES:
!  e(9,10,11)=dia1,dia2,coup
!  e(12,13,14)=(dia1,2,coup)'x
!  e(15,16,17)=(dia1,2,coup)'y
!  e(18,19,20)=(dia1,2,coup)'z
subroutine episa(x,y,z1,e)
real*8 x,y,z,z1,e,kcal2au
dimension e(20)
real*8 pi,v1,v2,v12,auto1,auto2
real*8 v1d,v2d,v12d,auto1d,auto2d
kcal2au=627.51d0
!conversion to episa coordinate
z=z1/0.23477777138780517
d2pi=dacos(-1.d0)/180d0
v1=dia1(x,y,z)
v2=dia2(x,y,z)
v12=coup(x,y,z)
e(9)=v1
e(10)=v2
e(11)=v12
auto1=(v1+v2)/2.d0
auto2=((v1 + v2)**2) + 4.d0*(v12**2)-4.d0*v1*v2
e(1)= auto1 - (auto2**0.5d0)/2.d0;
e(2) = auto1 + (auto2**0.5d0)/2.d0;
!        First Derivative in X
v1d=dia1dx(x,y,z)
v2d=dia2dx(x,y,z)
v12d=coupdx(x,y,z)
e(12)=v1d
e(13)=v2d
e(14)=v12d
auto1d=(v1d+v2d)/2.d0
auto2d=0.25d0*(auto2)**(-0.5d0)
auto2d=auto2d*(2.d0*(v1+v2)*(v1d+v2d)-&
4.d0*(v1*v2d+v1d*v2) + 8.d0*v12*v12d)
e(3)=auto1d-auto2d
e(4)=auto1d+auto2d
!        First Derivative in Y
v1d=dia1dy(x,y,z)
v2d=dia2dy(x,y,z)
v12d=coupdy(x,y,z)
e(15)=v1d
e(16)=v2d
e(17)=v12d
auto1d=(v1d+v2d)/2.
auto2d=0.25d0*(auto2)**(-0.5d0)
auto2d=auto2d*(2.*(v1+v2)*(v1d+v2d)-&
4.*(v1*v2d+v1d*v2) + 8.d0*v12*v12d)
e(5)=auto1d-auto2d
e(6)=auto1d+auto2d
!        First Derivative in Z
v1d=dia1dz(x,y,z)
v2d=dia2dz(x,y,z)
v12d=coupdz(x,y,z)
e(18)=v1d
e(19)=v2d
e(20)=v12d
auto1d=(v1d+v2d)/2.
auto2d=0.25d0*(auto2)**(-0.5)
auto2d=auto2d*(2.d0*(v1+v2)*(v1d+v2d)-&
4.*(v1*v2d+v1d*v2) + 8.d0*v12*v12d)
e(7)=auto1d-auto2d
e(8)=auto1d+auto2d
do i=1,20
e(i)=e(i)/kcal2au
enddo
e(7)=e(7)/0.23477777138780517d0
e(8)=e(8)/0.23477777138780517d0
e(18)=e(18)/0.23477777138780517d0
e(19)=e(19)/0.23477777138780517d0
e(20)=e(20)/0.23477777138780517d0
end
```

Seguono in totale 12 definizioni di funzioni nella forma:

```
!       Diabatic surfaces
real*8 function dia1(x,y,z)
real*8 x, y, z
dia1= ...
return
end
```

Tabella 3.3: Il programma E_{pisa}

4 Dinamica semiclassica

Per investigare il meccanismo di fotoisomerizzazione del CPP, analizzare l'effetto del moto delle singole coordinate nucleari sulla sua resa quantica ed infine per determinare il modo in cui la reazione ha luogo dopo la fotoeccitazione, è possibile condurre simulazioni di tipo dinamico.

Studi di questo tipo si possono svolgere secondo diversi approcci e con diverse accuratezze. L'approccio meno dispendioso computazionalmente è quello della dinamica molecolare classica, che per questa caratteristica è il metodo di adozione per studi su molecole di grandi dimensioni, come proteine.

Il moto classico della molecola è confinato su una singola superficie elettronica adiabatica (quella fondamentale), impendendo la descrizione di transizioni non radiative innescate da accoppiamenti non adiabatici.

Questo approccio non può essere applicato nel nostro caso, poichè la reazione che intendiamo studiare inizia sullo stato eccitato S_1 per poi procedere sullo stato fondamentale S_0 in seguito ad una transizione non radiativa.

All'altro estremo del piano costo-accuratezza vi è la dinamica quantistica, metodo dispendioso computazionalmente ma molto preciso nei risultati.

Il metodo che abbiamo scelto per il nostro studio è quello semiclassico, utilizzato ad esempio da Ferretti et al. [10], ovvero un ibrido tra dinamica classica e quantistica. La molecola si muove prevalentemente in modo classico Newtoniano sulle superfici di energia potenziale; l'evoluzione dell'equazione di Shrödingrer dipendente dal tempo è considerata con la tecnica di Lanczos [12, 15, 30, 31] ed il passaggio da uno stato elettronico all'altro è governato dall'algoritmo di *surface hopping* di Tully, denominato *fewest switches* [51, 52], brevemente esposto di seguito.

Il metodo fewest switches Consideriamo due stati elettronici `0` e `1`. Lo stato `0` dipendente dal tempo è così definito:

$$|\psi(t)\rangle = A_0(t)e^{-i\gamma_0^{(t)}}|\psi_0(\mathbf{Q})\rangle \tag{4.1}$$

Dove $\mathbf{Q}$ è il vettore delle coordinate cartesiane dei nuclei e la fase γ_0 è data da:

$$\gamma_0(t) = \frac{1}{\hbar}\int_0^t E_0(\mathbf{Q}(t'))dt'$$

Sostituendo 4.1 nell'equazione di Shcrödinger:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}_{el}|\psi(t)\rangle \tag{4.2}$$

si ottiene un sistema di equazioni differenziali per l'ampiezza di probabilità nello stato 0, A_0:

$$\dot{A}_0(t) = -A_1(t)e^{i\gamma_{0,1}}\sum_{\alpha}\dot{Q}_\alpha G^{(\alpha)}_{0,1} \tag{4.3}$$

$$\gamma_{0,1} = \gamma_0 - \gamma_1$$

$G^{(\alpha)}_{0,1}$ è una componente del vettore di accoppiamento non-adiabatico calcolato dalla derivata delle energie adiabatiche H rispetto dalle coordinate nucleari Q_α, proiettata sulla base diabatica $|\eta_a\rangle, |\eta_b\rangle$:

$$|\psi_0\rangle = (|\eta_a\rangle, |\eta_b\rangle)\mathbf{C}_0 \quad |\psi_1\rangle = (|\eta_a\rangle, |\eta_b\rangle)\mathbf{C}_1 \tag{4.4}$$

$$G^{(\alpha)}_{0,1} = \left\langle \psi_{0,1} \left| \frac{\partial}{\partial Q_\alpha} \right| \psi_1 \right\rangle = (E_0 - E_1)^{-1}\mathbf{C}_0^\dagger \frac{\partial H}{\partial Q_\alpha}\mathbf{C}_1 \tag{4.5}$$

Le probabilità adiabatiche semiclassiche si ottengono dal modulo quadro dell'ampiezza di probabilità $P_0(t) = |A_0(t)|^2$. L'algoritmo fewest switches di Tully stabilisce che, in un problema a due stati, la probabilità di salto da ψ_0 a ψ_1 è data da:

$$W_{0,1} = \frac{\dot{P}_0}{P_1}\Delta t, \quad se\ \dot{P}_0 > 0,$$
$$W_{0,1} = 0, \quad se\ \dot{P}_0 <= 0 \tag{4.6}$$

Un numero casuale stabilisce se il salto debba avvenire o meno, a seconda che sia maggiore o minore della probabilità $W_{0,1}$. Nel caso in cui un salto abbia luogo l'energia cinetica viene modificata per assicurare la conservazione dell'energia, modificando i momenti lungo la direzione del derivative coupling in eq.4.5.

Il metodo è stato implementato in linguaggio Fortran da F. Santoro e adattato nel corso del lavoro di tesi per includere il nostro potenziale (sez.3.3.1). Ci riferiremo a questa implementazione col nome TSH .

4.1 Definizione del pacchetto d'onda iniziale

L'assorbimento di un fotone da parte del CPP porta la molecola dallo stato elettronico fondamentale a quello eccitato mantenendo cioè la geometria nucleare e lo stato vibrazionale propri dello stato di partenza, in accordo con il principio di Franck Condon. La posizione ed i momenti nel punto Frank-Condon rappresentano dunque il punto di partenza per qualsiasi dinamica: da lì la geometria molecolare evolverà sulla superficie dello stato eccitato lungo una traiettoria prevedibile, fino al decadimento.

L'impulso luminoso, per quanto breve, eccita un gruppo di molecole aventi ciascuna una posizione ed un momento entro una certa distribuzione statistica attorno al punto di equilibrio, formando così un **pacchetto d'onda**. Per valutare il comportamento di un grande numero di molecole abbiamo definito un pacchetto d'onda iniziale composto da 10^4 molecole, con posizioni

e momenti iniziali calcolati secondo la distribuzione di Wigner del modulo quadro della funzione d'onda dello stato fondamentale, nello spazio delle coordinate XPZ e dei relativi momenti.

La funzione d'onda impiegata è una approssimazione armonica del potenziale nel punto di minimo Trans: le frequenze di oscillazione armonica attorno al punto di equilibrio derivano dal fit dell'energia potenziale con una parabola (4.1).

Coordinata:	X	P_3	Z
Frequenza Armonica:	69.24 cm^{-1}	341.42 cm^{-1}	1332.75 cm^{-1}

Tabella 4.1: Frequenze di vibrazione lungo le tre coordinate

La distribuzione di posizioni e momenti ottenuta segue l'andamento di una Gaussiana (fig.4.1), sia nello spazio delle coordinate che in quello dei momenti.

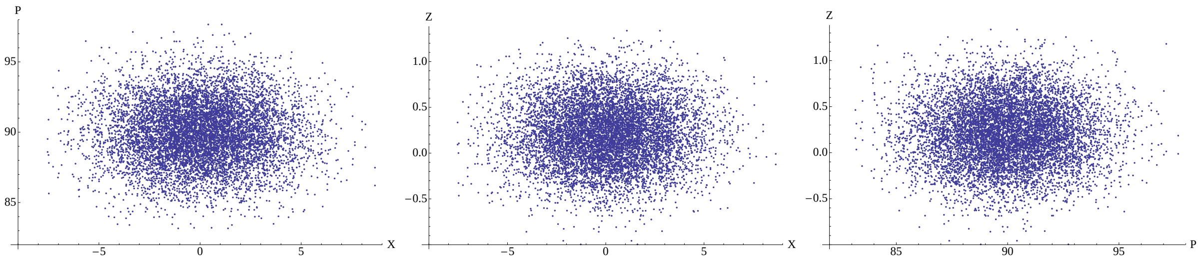


Figura 4.1: Distribuzioni di Wigner di Ψ^2_{trans} per le posizioni iniziali

L'evoluzione della molecola viene calcolata a partire da ciascun punto del pacchetto separatamente. Poiché esso è molto localizzato attorno alla geometria dello stato fondamentale, il pacchetto d'onda si muoverà sulle PES inizialemente come un oggetto fisico coerente. Nel corso del tempo la piccola distribuzione del pacchetto iniziale viene amplificata, ed il pacchetto si disperde sempre più lungo le tre coordinate, fino a non poter essere trattato come un oggetto coerente.

4.2 Verifica del fewest switches

Il calcolo è stato svolto su 10^4 traiettorie, senza attrito, con una evoluzione di 2ps divisa in step di integrazione delle equazioni differenziali del moto di 0.5fs.

L'algoritmo di fewest switches calcola la probabilità che una traiettoria salti da uno stato all'altro in modo che, per un numero di traiettorie statisticamente significative, le frazioni di traiettoria sui due stati corrispondano alle probabilità adiabatiche derivanti dalla soluzione dell'equazione di Scrödinger dipendente dal tempo [33]. In fig.4.2 sono confrontate le probabilità con le frazioni di traiettorie sui due stati ad ogni tempo. L'accordo tra i due dati è ottimo, e ciò conferma che il fewest switches viene correttamente applicato.

Il calcolo ha tuttavia presentato un numero di salti tra uno stato e l'altro molto elevato: la maggior parte delle traiettorie cambia stato tra le 6 e le 10 volte in 2ps. Se analizziamo il valore di torsione al quale è avvenuto l'ultimo salto (US) prima del termine della traiettoria, troviamo una distribuzione molto ampia lungo i valori di torsione 4.3(a). Neppure il 25% delle traiettorie ha l'US entro 10° dall'intersezione, mentre 15% ha l'US entro 10° dalle geometrie Trans e Cis

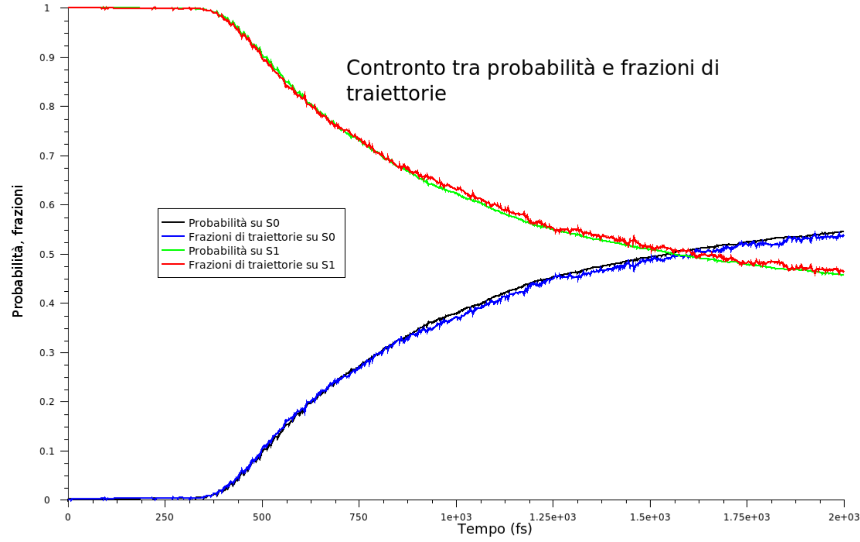
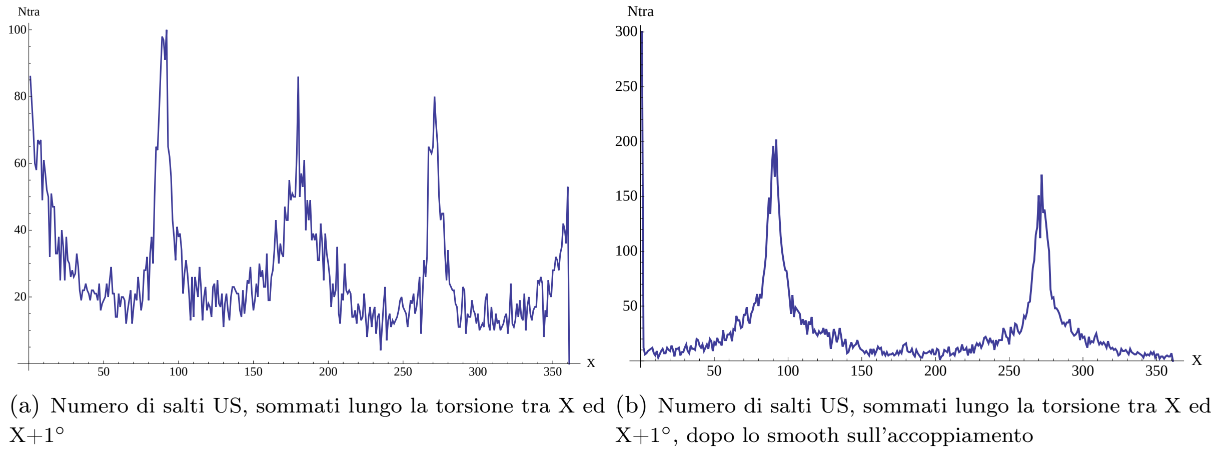


Figura 4.2: Confronto tra probabilità adiabatica e frazioni di traiettorie sui due stati.

dove i due stati sono molto lontani e la probabilità di transizione dovrebbe essere, fisicamente, molto ridotta. Il resto degli US è distribuito lungo tutti gli altri valori di torsione.



(a) Numero di salti US, sommati lungo la torsione tra X ed X+1°

(b) Numero di salti US, sommati lungo la torsione tra X ed X+1°, dopo lo smooth sull'accoppiamento

Figura 4.3: Risoluzione dell'anomalia nel numero di salti in funzione della torsione.

Questa anomalia si spiega considerando che la molecola trascorre molto tempo sui punti Trans e Cis rispetto a quello trascorso in prossimità dell'intersezione conica (vedi sez.4.4.1). Seppure gli accoppiamenti non-adiabatici $G^{(\alpha)}_{0,1}$ siano molto piccoli e così $W_{0,1}$, le traiettorie hanno molto tempo per saltare tra i due stati. L'algoritmo fewest switches viene interrogato con numeri casuali molte più volte presso Trans e Cis, e questo bilancia in qualche modo il piccolo $W_{0,1}$ portando un risultato poco fisico.

In `TSH` abbiamo perciò applicato uno smooth Gaussiano agli accoppiamenti non-adiabatici:

$$G^{(\alpha)}_{0,1} = G^{(\alpha)}_{0,1} e^{-((E_{S_1}-E_{S_0})/(50kcal/mol))^2} \tag{4.7}$$

In tal modo le probabilità $P_0(t)$ sono rapidamente soppresse in regioni dove gli stati adiabatici

sono troppo diversi, e la distribuzione di salti risultante 4.3(b) è quella fisicamente ragionevole, con la maggior parte delle transizioni localizzate attorno all'intersezione conica.

Questo ha un effetto negativo sulla coerenza tra le frazioni di traiettorie sugli stati, frutto del fewest switches, e la probabilità adiabatica derivante dall'equazione di Schrödinger. Dalla fig.4.4 si rileva infatti una discrepanza di circa .2 tra i due dati, che abbiamo trascurato in favore della maggior fisicità dei salti.

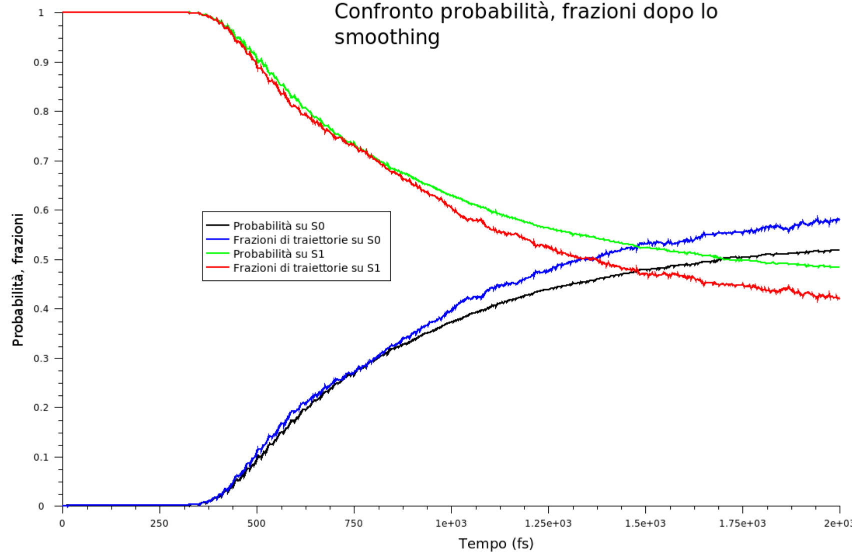


Figura 4.4: Confronto tra probabilità adiabatica e frazioni di traiettorie sui due stati dopo l'applicazione dello smoothing

4.3 Dinamica con smoothing e *stop*

Introdotto lo smoothing in eq.4.7 abbiamo condotto un nuovo calcolo su 10^4 traiettorie, con tempo finale di 2ps, e step di integrazione di .5fs.

Su ogni traiettoria è stata imposta una condizione di uscita sul valore di torsione allo stato fondamentale. Ad ogni step di integrazione il programma controlla se la traiettoria si trova sullo stato fondamentale, quindi, se $|\cos X| < \cos 5°$[1] la traiettoria viene fermata ed il calcolo passa a quella successiva. Questo comportamento simula in modo molto semplice e computazionalmente efficiente la presenza dell'attrito, che nel corso del tempo fermerebbe i pacchetti nei minimi dello stato fondamentale.

Ad ogni step di integrazione `TSH` abbiamo riportato le popolazioni sui due stati adiabatici, classificate come Trans per 90°<X<270° e Cis per X>270°, X<90°. Al fine di ottenere un insieme di dati più omogenei e comprensibili riguardo la coordinata X, cui il potenziale periodico permette di assumere qualsiasi valore positivo o negativo, abbiamo proiettato nell'intervallo 0-360° il valore calcolato dalla soluzione del moto.

La figura 4.5 mostra come fino a 400fs non ci sia sostanziale decadimento dallo stato eccitato

[1] $|\cos X| < \cos 5°$ è verificata ogni volta che X assume, in modulo 360, valori -5<X<5, 175<X<185, ovvero intorno ai minimi lungo la torsione

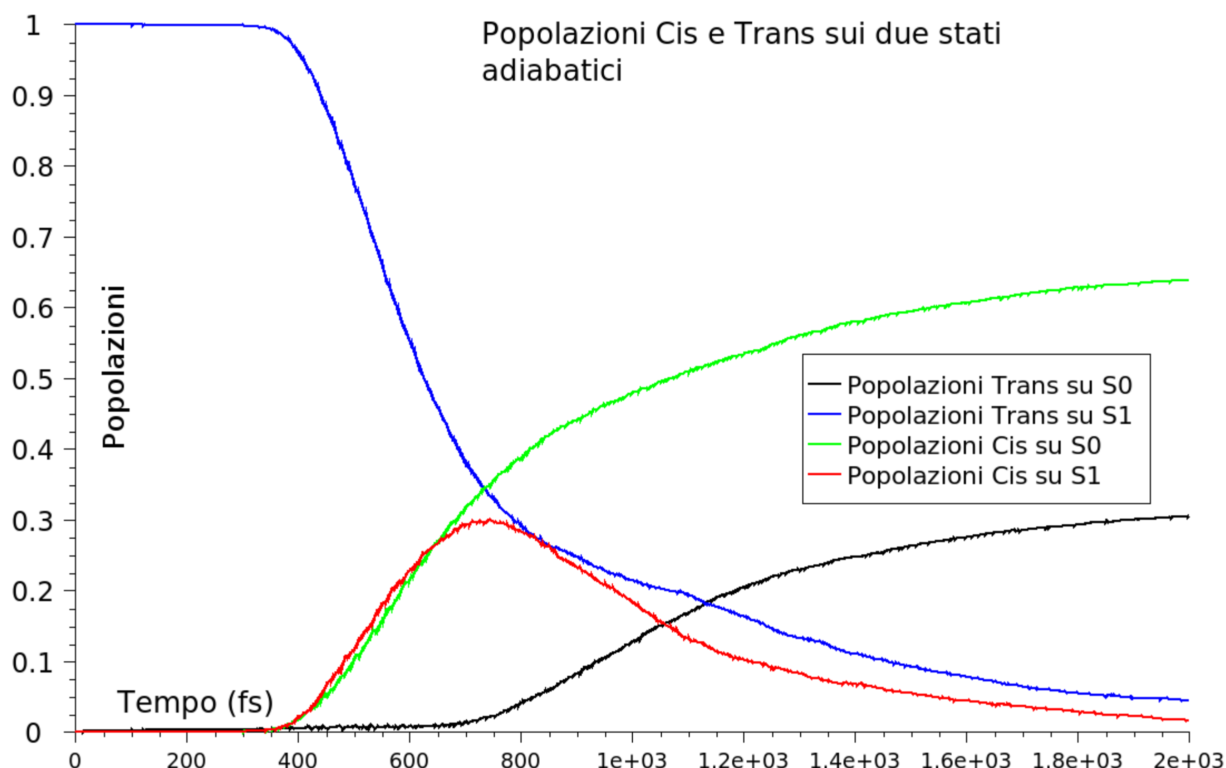


Figura 4.5: Popolazioni adiabatiche Cis e Trans sui due stati

a quello fondamentale, né alcuna oscillazione tra conformazioni Trans e Cis su S_1. Dopo questo lungo lasso di tempo dove il sistema è apparentemente immobile, nel giro di 200fs più del 70% delle traiettorie lascia la geometria Trans. Di queste circa la metà decade allo stato fondamentale S_0, e l'altra metà prosegue invece sullo stato eccitato per assumere conformazione Cis.

Al termine della dinamica circa il 90% delle molecole è decaduto e di queste il 60% ha assunto geometria Cis, quasi il 30% si è attestato invece a Trans. Ridistribuendo il restante 10% di traiettorie ancora sullo stato eccitato secondo le stesse proporzioni si ottiene il 66% di molecole Cis ed il 33% di Trans. In altre parole la resa quantica è del 66%, in linea con quanto misurato per la Rodopsina [35].

In fig.4.6 sono invece riportate le popolazioni sugli stati diabatici in funzione del tempo. Le rapide oscillazioni sono dovute al moto lungo lo stretching, come si vede in fig.4.7(d),4.7(c): la coordinata Z oscilla sulla superficie di energia potenziale dello stato adiabatico, attraversando i due stati diabatici ad ogni periodo.

Nelle figure 4.7 è riportata la media delle coordinate P_3 e Z ad ogni step di integrazione su tutte le traiettorie. La coordinata X non è mostrata poiché la simmetria delle superfici ne rende non significativo il dato.

La piramidalizzazione media si comporta in modo simile su entrambi gli stati, seguendo il cammino di energia minima già individuato in fig.3.2(c). Su S_1 la coordinata P_3 diminuisce di circa 1° nel corso dei primi 400fs, quindi torna a crescere oltrepassando il valore di equilibrio. Dopo 1ps il pacchetto d'onda si disperde, restituendo un valor medio instabile numericamente. Su S_0 il numero di traiettorie non è statisticamente significativo fino a 400fs, per quanto visto in

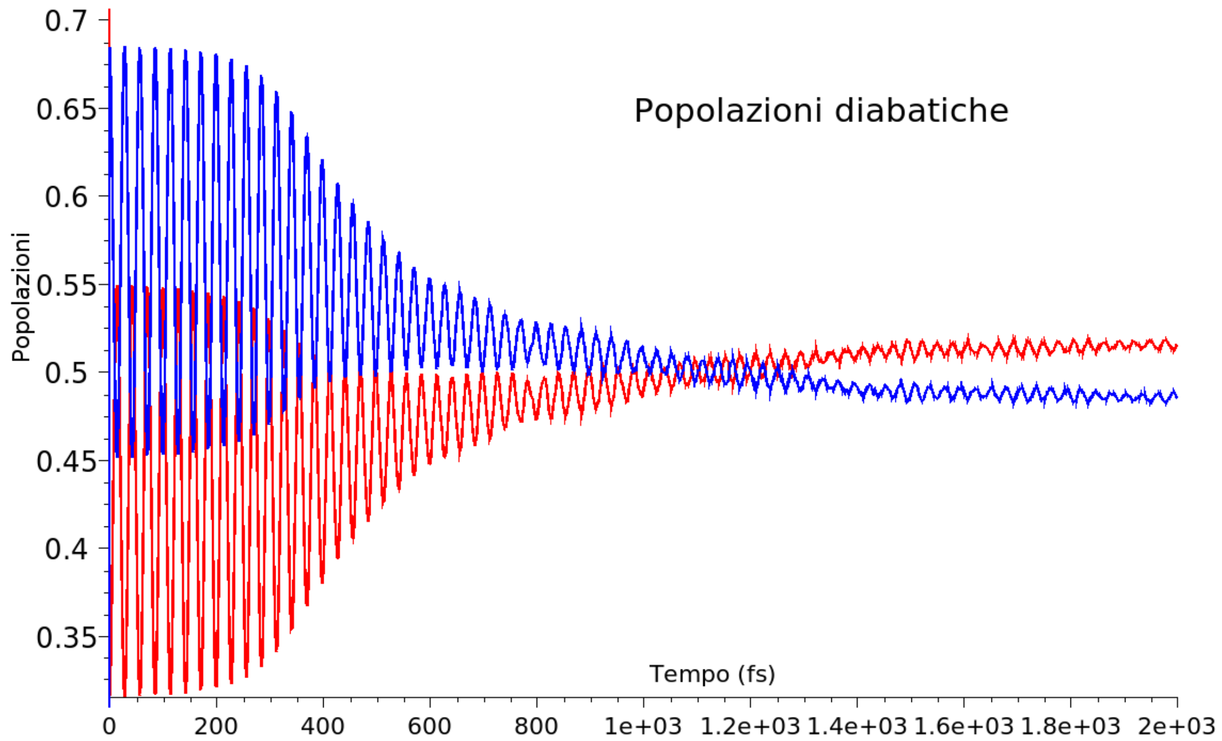


Figura 4.6: Popolazioni sui due stati diabatici

fig.4.5; successivamente la coordinata rimane stabile al valore di equilibrio.

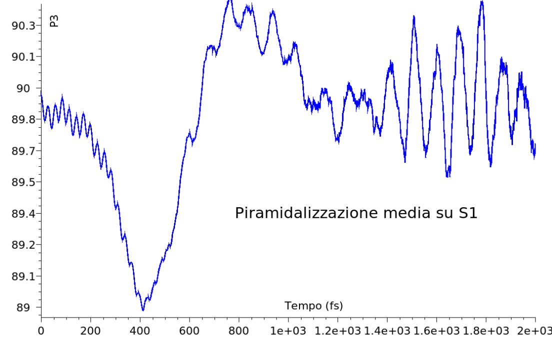
Lo stretching su S_1 presenta una sorprendente coerenza, tanto che a 2ps il valor medio oscilla ancora molto nitidamente. L'ampiezza di oscillazione comincia a decrescere 100fs prima del - ed in concomitanza con - il trasferimento di popolazione allo stato fondamentale: questo suggerisce che inizialmente l'energia di cinetica sia in gran parte immagazzinata nello stretching, il quale comincia a cederla agli altri gradi di libertà dopo 200fs.

4.4 Pacchetti d'onda e traiettorie sullo stato eccitato

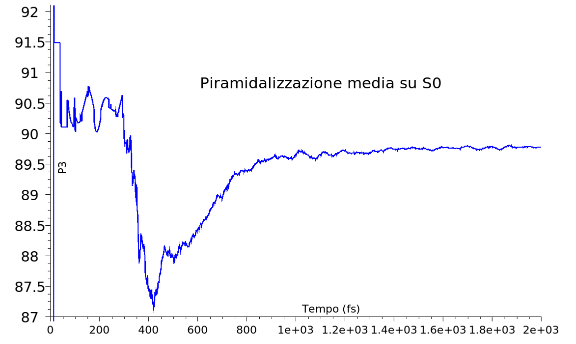
Durante il calcolo è stata seguita l'evoluzione dei pacchetti d'onda memorizzando la posizione di tutti i pacchetti ogni 50fs; di 100 traiettorie si è tracciata la posizione ogni 4fs fino al raggiungimento dei 2ps o allo stop sullo stato fondamentale.

Nelle fig.4.8 sono disegnati i pacchetti come punti in funzione di due coordinate per volta. In fig.4.8(c),4.8(b) si nota il pacchetto altamente localizzato su in tre valori di stretching diverso a 50,150,200fs (rosso,arancione,giallo): come suggerito dalle coordinate medie, il pacchetto si muove coerentemente lungo Z. Si confronti in particolare la quasi totale dispersione raggiunta lungo la torsione in tempi lunghi (punti viola e neri) in fig.4.8(c) con la distribuzione lungo Z ancora compatta e ben riconoscibile.

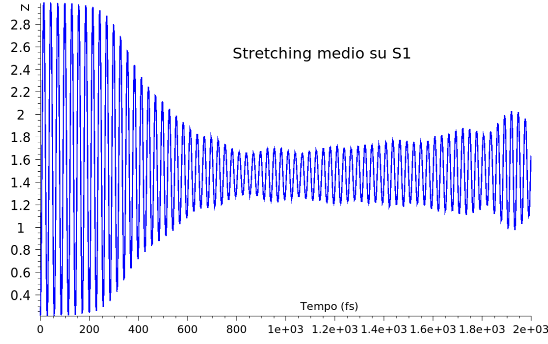
Lungo la torsione vediamo che le il pacchetto rimane almeno fino a 300fs localizzato attorno al punto di Franck Condon di 180° senza disperdersi significativamente (rosso,arancione,giallo, verde e azzurro): rimane sostanzialmente immobile lungo X almeno fino a 300fs (verde).



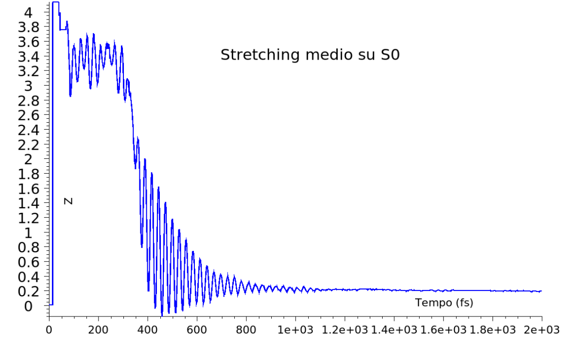
(a) Piramidalizzazione P_3 media sullo stato eccitato S_1



(b) Piramidalizzazione P_3 media sullo stato fondamentale S_0



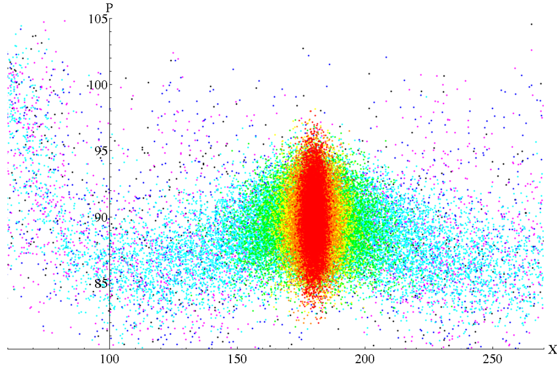
(c) Stretching medio Z sullo stato eccitato S_1



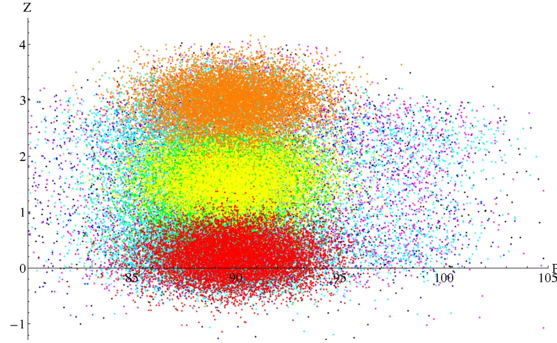
(d) Stretching medio Z sullo stato fondamentale S_0

Figura 4.7: Coordinate mediate su tutte le 10^4 traiettorie, in funzione del tempo. Stato eccitato S_1 a sinistra, fondamentale S_0 a destra.

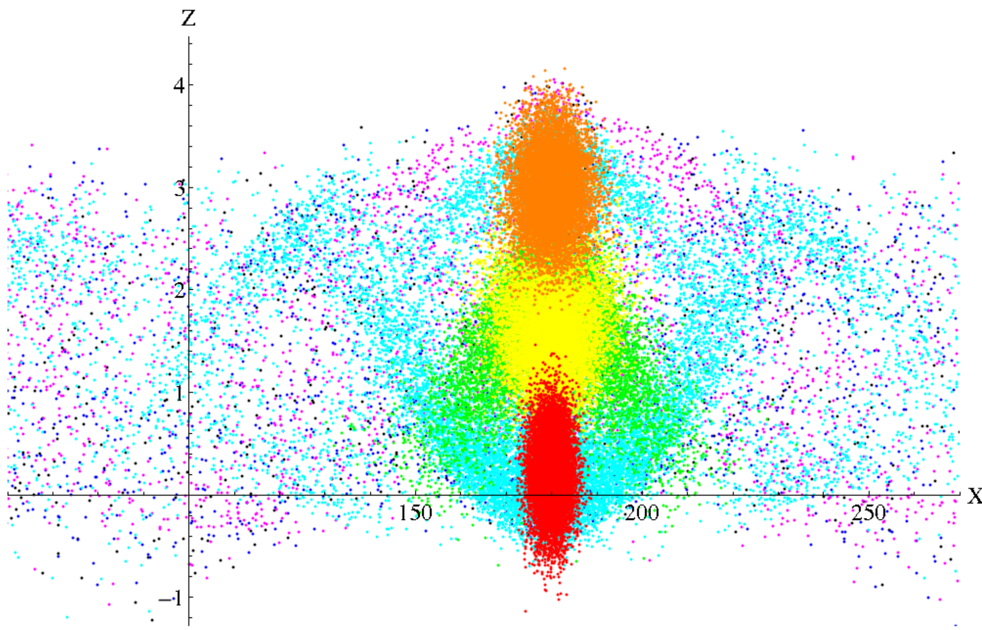
Lungo P_3 il pacchetto si dispone inizialmente intorno e sotto i 90° e sotto (vedi verde e azzurro), quindi dopo 450fs raggiunge anche piramidalizzazioni superiori a 90°.



(a) Torsione in ascissa e piramidalizzazione in ordinata.



(b) P_3 in ascissa e Z in ordinata.



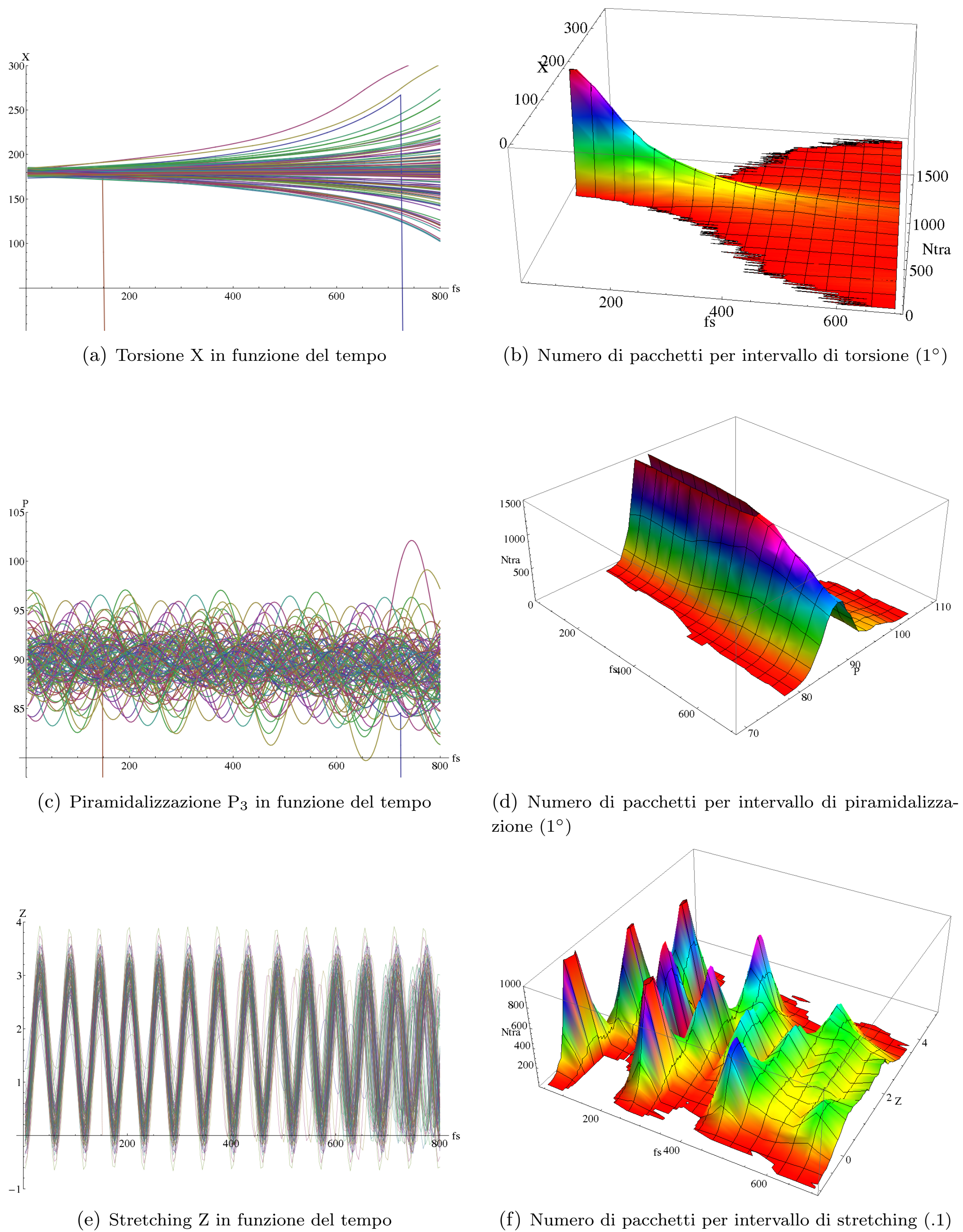
(c) Torsione in ascissa e stretching in ordinata.

Figura 4.8: Pacchetto d'onda a: rosso=50fs; arancione= 150; giallo= 200; verde= 300; azzurro= 450; viola= 750; blu= 1000; grigio= 1250; nero= 1650fs

Le 100 traiettorie campionate ogni 4fs contribuiscono a chiarire il quadro dinamico, assieme agli integrali di tutti i pacchetti entro un certo intervallo, fig.4.9.

La coerenza del moto lungo Z (fig.4.9(e)) è evidenziata dall'andamento delle 100 traiettorie sovrapposte, che su questa coordinata si comportano quasi fossero una sola per i primi 600fs circa. Riguardo la piramidalizzazione non otteniamo informazioni aggiuntive dal grafico 4.9(c), se non una conferma della decoerenza del moto lungo P_3.

Da fig.4.9(a),4.9(b) emerge che la torsione rimane effettivamente immobile per i primi 400fs: durante questo lungo periodo di induzione continua a muoversi regolarmente sulle altre due coordinate, in particolare lungo lo stretching tra -.5 e 3.



(a) Torsione X in funzione del tempo

(b) Numero di pacchetti per intervallo di torsione (1°)

(c) Piramidalizzazione P_3 in funzione del tempo

(d) Numero di pacchetti per intervallo di piramidalizzazione (1°)

(e) Stretching Z in funzione del tempo

(f) Numero di pacchetti per intervallo di stretching (.1)

Figura 4.9: Le coordinate X,P_3,Z del pacchetto d'onda; a sinistra, monodimensionale con dati campionati ogni 4fs; a destra grafico 3D del numero di pacchetti entro un certo intervallo della coordinata (campioni ogni 50fs; su tutte le traiettorie). Nota: le traiettorie che vanno a 0 che compaiono da 0 repentinamente hanno saltato sullo/dallo stato fondamentale

4.4.1 Trapping delle traiettorie

L'esteso tempo di induzione necessario per muovere la torsione dal punto di Franck Condon ed avviare l'isomerizzazione è stato analizzato da Olivucci, Santoro e Lami in [38, 43]. L'effetto è dovuto alla presenza di un plateau (fig.4.10(e)) o addirittura di un minimo lungo la torsione (fig.4.10(c)) nella geometria Franck Condon sullo stato eccitato.

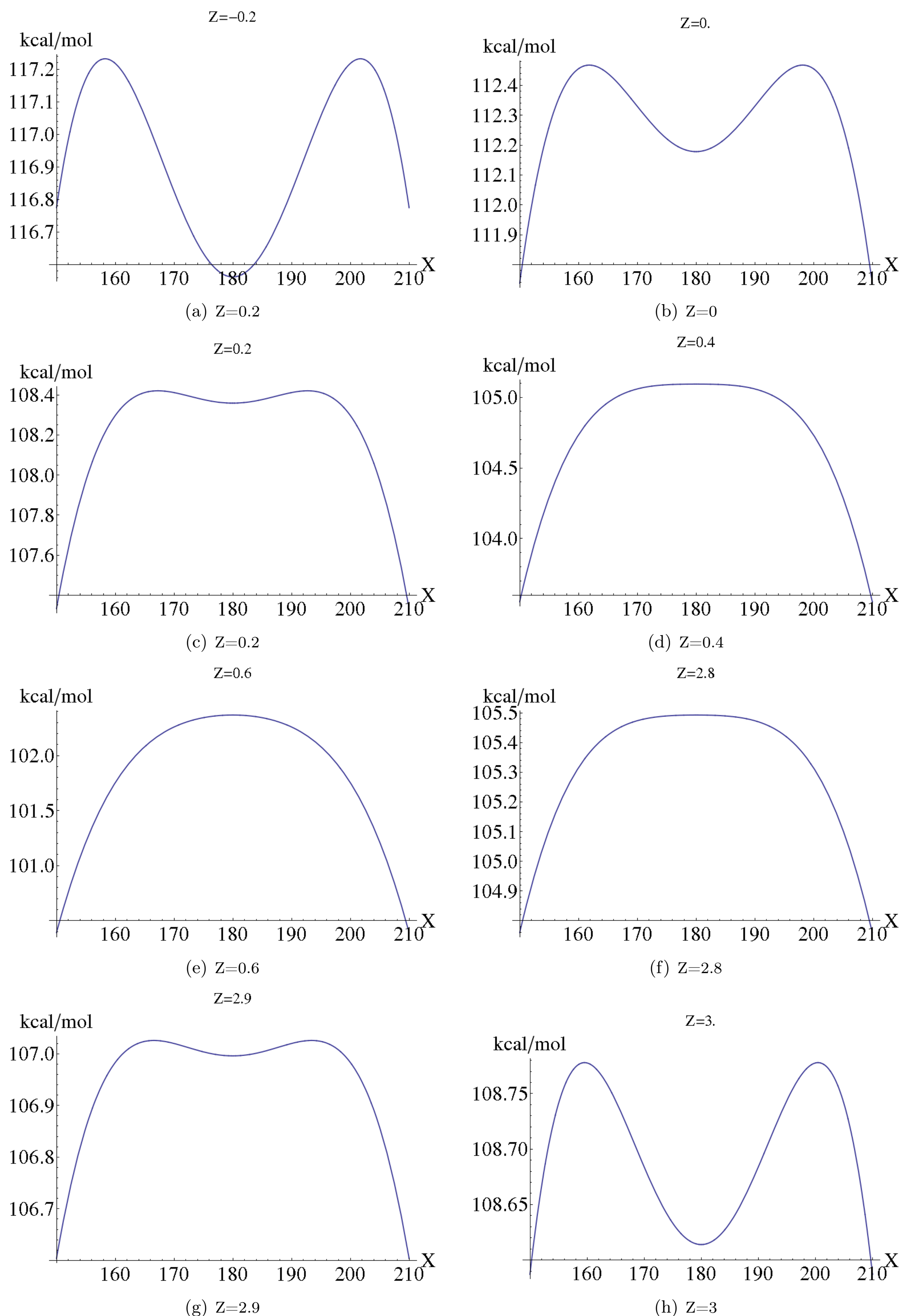
Dopo l'eccitazione la molecola non ha alcuna accelerazione torsionale (fig.4.10(d)), mentre la PES ha una forte pendenza verso valori di stretching più alti (1.5). Inizialmente dunque la molecola accelera lo stretching, fino ad arrivare in regioni dove il plateau o il minimo scompare, sostituito da un massimo (fig.4.10(f)). A questo punto il potenziale comincia a muovere lentamente la torsione (la frequenza di vibrazione è molto bassa) ma tutta l'energia cinetica è quasi tutta sullo stretching, che continua il suo moto verso valori che eccedono il punto di equilibrio di Z.

Intorno a Z=2.7 ricompare (fig.4.10(f)) un minimo locale a torsione 180°, che diviene pià profondo all'aumentare di Z (fig.4.10(h)). Il moto di stretching si ripete quindi in senso opposto: ad ogni oscillazione dello stretching, il minimo locale lungo la torsione la focalizza a 180°, intrappolando così la molecola sullo stato eccitato.

Esistono diverse strategie per affrontare questo fenomeno di *trapping*:

- Popolare gli stati termici ad energia più elevata, in modo da rendere cineticamente insignificante la piccola barriera energetica che intrappola la molecola.
- Estendere la distribuzione iniziale dei momenti, con conseguenze analoghe (più energia nel sistema)
- Svolgere un calcolo di dinamica quantistica.

In [43] gli autori osservano un comportamento caotico per calcoli di dinamica classica su PES con larghi plateau o piccoli minimi: il risultato della dinamica dipende enormemente dalle condizioni iniziali che si scelgono per il pacchetto. La propagazione quantistica del pacchetto d'onda risolve invece gli artefatti introdotti dal plateau, permettendo di stimare il reale effetto dei minimi locali sul decadimento.



(a) Z=0.2

(b) Z=0

(c) Z=0.2

(d) Z=0.4

(e) Z=0.6

(f) Z=2.8

(g) Z=2.9

(h) Z=3

Figura 4.10: Effetto trapping torsionale per valori di stretching molto minori del punto di equilibrio

4.5 Conferma al modello ITP

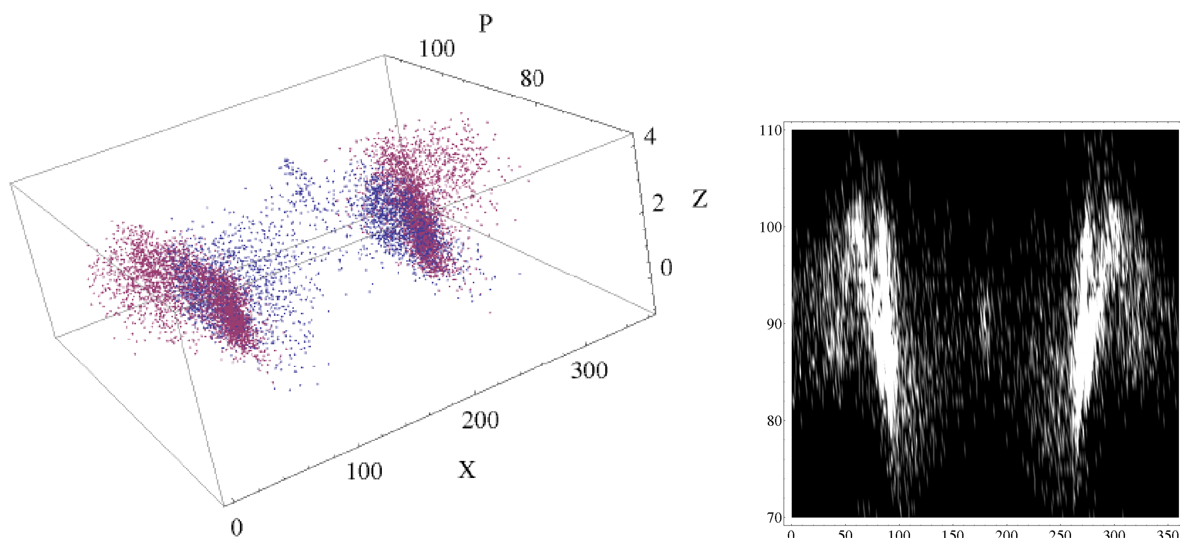
Al termine di ogni traiettoria sullo stato fondamentale è memorizzata la geometria finale assieme alle coordinate a cui è avvenuto l'ultimo salto dallo stato eccitato, detto *salto reattivo*.

Abbiamo così modo di verificare mediante la dinamica semiclassica il modello di interazione torsione-piramidalizzazione introdotto qualitativamente in sez.2.5. La figura 4.11(c) mostra che la maggior parte dei salti reattivi verso Trans avviene a piramidalizzazione P_3 maggiore di 90° di 5-10°, in particolare attorno all'intersezione conica (X=90°,270°).

In figura 4.11(e) la maggior concentrazione di salti reativi a Cis si trova invece, presso la CI, a piramidalizzazioni inferiori a 90° di 5-10°.

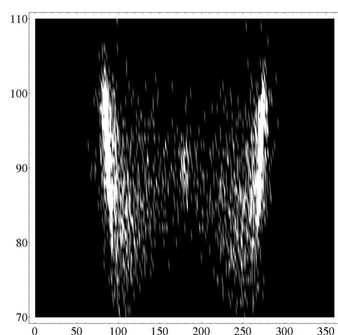
Nelle figure 4.11(f),4.11(d) il numero di salti reattivi che portano a Cis/Trans è integrato su intervalli di piramidalizzazione di 1° e stretching di 0.1. I salti reattivi con decadimento Cis sono nettamente concentrati su piramidalizzazioni inferiori a 90° (come previsto dal modello ITP); quelli con decadimento Trans sono più regolarmente distribuiti attorno a 90°, con una coda dissimetrica verso valori superiori a 90°.

La correlazione con Z non è così netta tra decadimento Cis e Trans, anche se è osservabile una maggior concentrazione di salti reattivi Cis per $Z<1$ e viceversa per $Z>1$.

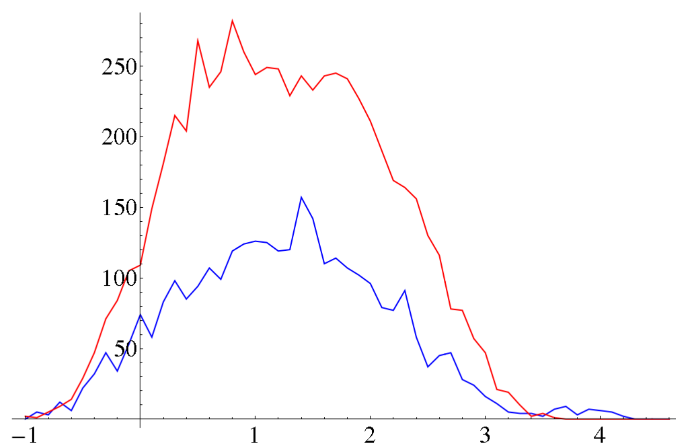


(a) I punti indicano la posizione dell'ultimo salto $S_1 \rightarrow S_0$ che ogni traiettoria ha eseguito prima del termine della simulazione. In rosso sono colorati quelli che si trovano in regione Cis, in blu quelli in regione Trans.

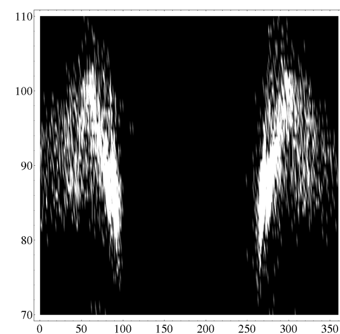
(b)



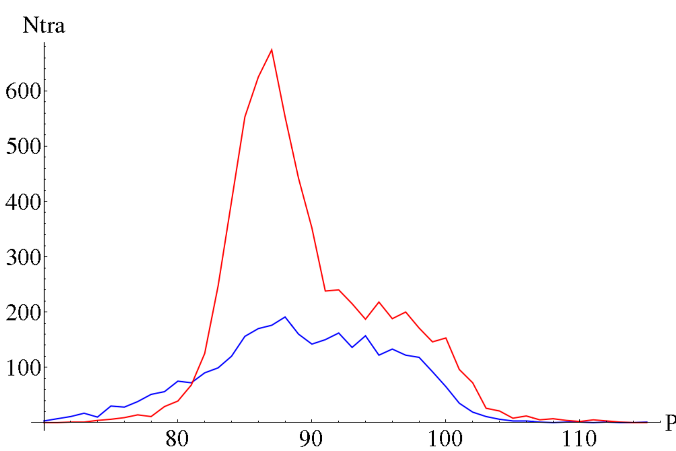
(c) Salti con decadimento Trans. Torsione in ascissa, piramidalizzazione in ordinata.



(d) Integrazione sullo stretching dei salti reattivi. In Blu i salti reattivi che riportano a Trans; in rosso quelli che conducono a Cis.



(e) Salti con decadimento Cis. Torsione in ascissa, piramidalizzazione in ordinata.



(f) Integrazione sulla piramidalizzazione dei salti reattivi. In Blu i salti reattivi che riportano a Trans; in rosso quelli che conducono a Cis.

Figura 4.11: Correlazione ultimo salto-geometria di termine

5 Conclusioni

Nel corso di questo lavoro di tesi abbiamo:

- Calcolato le superfici di energia potenziale sugli stati elettronici fondamentale S_0 ed eccitato S_1 per il 4-(cyclo-pent-2-enyldiene)-3,4-dihydro-2H-pyrrolinium (CPP) in un insieme di coordinate rilevanti per la fotoisomerizzazione (C_{rea}), composte da una coordinata torsionale, una di piramidalizzazione sull'anello pirrolinico ed una di stretching alternato lungo il sistema π.

- Individuato una interazione tra le coordinate di torsione e piramidalizzazione (ITP), determinante linee di quasi degenerazione tra i due stati elettronici e regioni di rilassamento Cis/Trans sullo stato fondamentale. Questa interazione ha conseguenze dirette sulla resa quantica di reazione, confermate da simulazioni di dinamica molecolare semiclassica. La causa dell'ITP è stata riconosciuta nella morfologia degli orbitali molecolari dello spazio attivo definito per il calcolo CASSCF.

- Diabatizzato le superfici adiabatiche utilizzando il momento di dipolo elettrico sui due stati elettronici come indice dello stato diabatico molecolare. Le superfici diabatiche risultanti e l'accoppiamento tra di esse sono *smooth* rispetto alle coordinate nucleari, permettendo calcoli di dinamica più accurati. La diabatizzazione realizzata ha senso fisico maggiore rispetto a quelle ottenute con altri metodi proposti in letteratura per sistemi simili.

- Condotto una prima simulazione di dinamica molecolare semiclassica, la quale ha permesso di identificare una caratteristica topologica della PES sullo stato eccitato che promuove il *trapping* di traiettorie sullo stato eccitato per tempi molto lunghi. I risultati inoltre hanno confermato il modello di interazione torsione-piramidalizzazione emerso dall'analisi delle PES e degli orbitali molecolari.

Il raggiungimento di questi obiettivi ha comportato l'acquisizione di conoscenze di meccanica molecolare, come la definizione di coordinate interne e la compilazione di una Matrice $\mathcal{Z}$, e di calcolo elettronico CASSCF con i programmi *Gaussian* e MOLCAS . L'estrazione dei dati dai file di output, la manipolazione di Matrice $\mathcal{Z}$ e la distribuzione del calcolo su cluster virtuali attraverso rete TCP/IP, anziché essere considerati compiti gravosi e ripetitivi, sono stati affrontati ricercando la massima automazione, e colti come opportunità per approfondire la padronanza del linguaggio di programmazione Python. L'elaborazione della mole di dati ottenuta mi ha consentito di acquisire dimestichezza con il programma di algebra computazionale Mathematica.

5.1 Sviluppi futuri

Il lavoro di ricerca futuro consisterà nello svolgimento della dinamica quantistica, grazie all'aiuto di Alessandro Lami, per confrontarne i risultati con la dinamica semiclassica.

L'algoritmo di switch per la dinamica semiclassica dovrà quindi essere semplificato senza alterare le proprietà dinamiche del sistema, al fine di implementarne una versione meno esigente di risorse computazionali nel modello di proteina sviluppato dai nostri collaboratori all'EMPA [6].

Il modello di interazione torsione-piramidalizzazione è promettente per il design *in silico* di nuovi switch molecolari. L'estensione dell'ITP a tutti i gradi di libertà ne verificherà gli effetti sulla resa quantica di reazione, aprendo nuove prospettive di ricerca nella comprensione dell'efficienza dei processi fotochimici e nella sintesi di nuove specie fotoattive.

A ReQuieM

L'acronimo *fuzzy*[1] ReQuieM sta per **Remote Queue Manager**, ovvero Gestore di Code Remote. Il programma è nato per rispondere all'esigenza di condurre una scansione $\mathcal{G}$*aussian* in uno spazio di tre o più dimensioni e con il vincolo, esposto in sez.2.3, di lanciare il calcolo in un punto di questo spazio solo se si posseggono già gli orbitali per il CASSCF di un punto attiguo.

ReQuieM è stato poi esteso per consentire la distribuzione del calcolo su più computer e cluster di computer. L'Istituto per i Processi Chimico-Fisici di Pisa ha infatti reso disponibili per questo lavoro di tesi 4 macchine biprocessore (cui ci riferiremo con i nomi *mir, ciro, toto, rosa*) e 6 processori divisi in due account sul cluster (*hydra*). Era prevista la possibilità di accedere ad un elevato numero di processori su un cluster presso il Center for Photochemical Sciences della Bowling Green State University; infine Olivucci aveva prospettato la disponibilità di ulteriori CPU su cluster presso il laboratorio di calcolo di Siena ed il CICAIA di Bologna.

La potenza di calcolo ottenibile da tutti questi processori avrebbe consentito di mappare l'energia potenziale del CPP con una grande risoluzione, tuttavia si trovavano su computer e cluster di computer differenti, ciascuno con propri codici di accesso, sistema di gestione, disponibilità di calcolo. Lanciare e seguire manualmente i calcoli avrebbe richiesto un operatore pronto ad intervenire 24h/24h, pena l'allungamento smisurato dei tempi di scansione. In ReQuieM sono allora state inclusi metodi per inviare lavori presso account remoti, controllarne l'avanzamento ed infine recuperarne i risultati, senza alcun intervento manuale.

Il programma opera su un nodo master (o locale) che necessita di poca capacità di calcolo e molta di immagazzinamento dati. Lo schema di esecuzione è il seguente:

I Stabilisce una connessione criptata con tutte le macchine configurate.

II Organizza le scansioni da effettuare in *spazi di scansione*, in strutture dati opportune.

III Itera le seguenti operazioni fino al termine della scansione:

  1 Legge un file di comunicazione per aggiungere o rimuovere spazi di scansione.
  2 Calcola e scrive alcune statistiche circa l'avanzamento della scansione.
  3 Ricerca nello spazio di scansione un punto non completato che soddisfi la condizione di attiguità con almeno un punto completato.
  4 Ricerca un processore libero tra tutti i processori configurati.

[1] Il singolare acronimo *impreciso* nasce durante l'ascolto dell'omonima opera di Mozart per analogia tra la stupefacente polifonia iniziale dell'Introitus e le molteplici risorse computazionali allocate dal programma, a partire dal job iniziale per propagarsi esponenzialmente a quelli attigui, come la massa sonora si muove dai bassi agli alti nel primo tema della partitura.

5 Avvia il calcolo del punto sul processore libero, inviando alla macchina su cui risiede tutti i file necessari.

6 Controlla lo stato di tutti i calcoli in esecuzione.

7 Recupera i risultati dei calcoli conclusi, trasferendoli dalle rispettive macchine al nodo locale.

8 Salva tutte le informazioni riguardanti il proprio stato (*snapshot*). In tal modo è possibile interrompere e riprendere la scansione.

9 Attende, nel caso in cui tutte queste operazioni non abbiano richiesto almeno un certo tempo.

IV Salva un'ultima volta il proprio stato; chiude le connessioni remote; scrive le statistiche di scansione; saluta l'operatore ed esce.

ReQuieM è implementato in Python [39], un linguaggio di programmazione dinamico orientato ad oggetti molto versatile, con regole sintattiche che migliorano leggibilità, manutenibilità e riusabilità del codice. È dotato di ottima documentazione e di una ricca libreria standard; molte estensioni sono reperibili facilmente in rete. In particolare la connettività SSH [50] è fornita dal pacchetto esterno `Pexpect` [37], che rende le comunicazioni criptate semplici come leggere e scrivere su un file. L'utilissima e indispensabile funzionalità di snapshot deriva invece dal modulo `cPickle` della libreria standard di Python.

Il codice di ReQuieM è suddiviso in quattro moduli, rappresentati da altrettanti file Python .py e chiamati con il nome senza estensione: `glassian` , `requiem` , `ClusterConf` e `RequiemDirector` . La modularizzazione semplifica notevolmente:

- la manutenzione del codice: ogni modulo contiene funzionalità specifiche e rimane limitato ad alcune centinaia di righe
- il debug, essendo il nome del modulo specificato nelle eccezioni e nei traceback a seguito di crash

Nelle prossime sezioni sono presentati i moduli con le classi di oggetti e/o alcune funzioni di particolare importanza per comprendere il funzionamento interno di ReQuieM .

Formato della griglia

Le griglie di punti cui ci siamo estesamente riferiti nei capitoli precedenti sono rappresentate nella memoria fissa del computer da cartelle di file, contenenti un file di input di *Gaussian* per ciascun punto. Una cartella deve avere un punto iniziale completo di output e checkpoint (file dove *Gaussian* memorizza gli orbitali), e può contenere solo punti collegabili al punto iniziale percorrendo solo punti attigui tra di loro: per questi punti infatti non è possibile soddisfare la condizione di attiguità e sono pertanto ignorati da ReQuieM .

ReQuieM stabilisce a quale punto della griglia i punti appartegnono in base al nome che hanno sul filesystem i file di input che li rappresentano. I formato è xN-yM-zK.com, dove N,M,K sono

numeri naturali che indicano lo step sul quale si trova il punto lungo la coordinata relativa (x,y,z). ReQuieM utilizza questi indici per stabilire se due punti a,b sono attigui:

$$|N_a - N_b| + |M_a - M_b| + |K_a - K_b| = 1 \quad \text{condizione di attiguità} \tag{A.1}$$

Un file scan.info contiene la traduzione degli indici N,M,K in unità fisiche per permettere di raccogliere e presentare i risultati al termine della scansione.

Griglie input *Gaussian* in questo formato sono facilmente generabili con GeoM⊲n .

A.1 Metadati, analisi dell'output: `glassian`

`glassian` [2] contiene due classi ed alcune semplici funzioni per la manipolazione di stringhe.

A.1.1 class GaussianOutput:

è la rappresentazione di un file di log di *Gaussian* e contiene metodi per il parsing e l'estrazione dei risultati di interessse, che sono tradotti in strutture dati Python. Contiene le funzioni:

decode_name() decodifica il nome sul filesystem dell'input, ricavando gli indici N,M,K per le tre coordinate.

duration() legge la durata del calcolo dal log

energies() estrae le energie su tutti gli stati elettronici

mulliken() legge le cariche di Mulliken sugli atomi e somma quelle appartenenti ad un anello o all'altro

readlog(log) apre il file `log` ed estrae durata, energie, cariche di mulliken con i metodi precedenti.

zmatrix() estrae la 𝔐𝔞𝔱𝔯𝔦𝔠𝔢 $\mathcal{Z}$ del punto e la restituisce come stringa

Gli oggetti sono inizializzati indicando un log da analizzare: `obj=GaussianOutput('/path/to/file.log')`

A.1.2 class ScanLPS:

La classe è stata solo impostata per ospitare la logica che determina il tipo di scansione tra quelli discussi in sez.2.3, ma per il momento è sostanzialmente vuota. Il metodo scaninfo() legge il file scan.info e assegna gli attributi xinfo, yinfo, zinfo, contenenti la traduzione degli indici dei punti in coordinate fisiche.

A.2 Opzioni di configurazione: `ClusterConf`

`ClusterConf` contiene opzioni di configurazione sotto forma di assegnazioni di varibili e inizializzazioni di oggetti Machine (A.3.3).

[2] Il nome di questo modulo è un gioco di parole glass (occhiale, lente) + *Gaussian* . Come una lente aiuta a decifrare scritture molto fitte, `glassian` contiene la logica per eseguire il parsing dell'output assai verboso di *Gaussian*

```
main_logfile='/home/daniele/data/requiem.log'
main_loglevel=0
main_logname='main'
main_input_file='/home/daniele/data/input_file'
main_dump='/home/daniele/data/requiem.obj'
sleepness=5

fabh=Machine(name='fabh',
        manager='queue',
        host='hydra',
        user='XXXXXXXX',
         password='XXXXXXXX',
          workload=5,
           workdir='/home/fabrizio/daniele/requiem/',
            poll_interval=sleepness/5)
lamh=Machine(name='lamh',
        manager='queue',
        host='hydra',
        user='YYYYYYYYY',
         password='YYYYYYY',
          workload=5,
           workdir='/home/lami/daniele/requiem/', poll_interval=sleepness/5)
ciro=Machine(name='ciro',
        manager='direct',
        host='ciro',
        user='daniele',
         password='XXXXXXXXXX',
          workload=2,
           workdir='/home/daniele/requiem/',poll_interval=sleepness/5)
toto=Machine(name='toto',
        manager='direct',
        host='toto',
        user='daniele',
         password='XXXXXXXXXXXX',
          workload=2,
           workdir='/home/daniele/requiem/',poll_interval=sleepness/5)
rosa=Machine(name='rosa',
        manager='direct',
        host='rosa',
        user='daniele',
         password='XXXXXXXXXXX',
          workload=2,
           workdir='/home/daniele/requiem/',poll_interval=sleepness/5)
mir=Machine(name='mir',
        manager='direct',
        host='mir',
        user='daniele',
         password='XXXXXXXXXX',
          workload=2,
           workdir='/home/daniele/requiem/',poll_interval=sleepness/5)

enabled_machines=[fabh,lamh,toto,ciro,mir,rosa]
```

A.3 Classi principali: `requiem`

A.3.1 class Job:

Per ogni punto della griglia viene creato un oggetto Job, la cui funzione principale è quella di registrare le proprietà del punto e lo stato del calcolo. Attributi significativi:

- status → Gli stati del calcolo possibili sono: `instantiated`, ovvero il punto attende di essere processato; `successfull`, il calcolo è terminato con successo ed i risultati sono stati recuperati correttamente; `failed`, il calcolo non è riuscito in quel punto e non verrà più tentato.
- jid → Numero unico identificativo
- name → Nome dell'input sul filesystem
- machine → Oggetto Machine a cui è assegnato il lavoro (su quale computer viene svolto)
- lpath, lcom, llog, lchk → percorso sul computer locale (dove gira ReQuieM) in cui si trovano o dovrebbero trovarsi, rispettivamente, la cartella contenente la griglia; l'input; il log; il checkpoint

I metodi di questa classe di oggetti sono:

success(), failure() , notifica il cambiamento di stato e modifica l'attributo status.

reassign(Machine) , assegna il job ad un oggetto Machine. Nuovi attributi rpath, rlog, rchk, rcom definiscono i percorsi dei file sulla macchina remota.

__cmp__() , questo metodo viene utilizzato da Python per paragonare due oggetti Job e stabilire quale è maggiore e quale minore. Gli indici N,M,K sono paragonati.

A.3.2 class JobAgency:

Questa classe astrae una griglia intera conforme a sez.A: ogni cartella su cui si decide di attivare la scansione è rappresentata da una JobAgency. Ha metodi di ricerca per restituire un job instantiated e attiguo ad uno successfull, e per stabilire quale job venga prima o dopo un altro secondo un certo pattern di scansione. La parte più importante della funzionalità di ripristino da uno snapshot è codificata in questa classe.

register(Job) Inserisce l'oggetto Job nella struttura dati (registry) della JobAgency.

set_workdir("path") Crea una rappresentazione della cartella al percorso path.

next() Restituisce un oggetto Job eleggibile per il calcolo, oppure una stringa: wait, al momento non ci sono punti che soddisfino l'attiguità, ma la griglia non è ancora completa; end, tutti i punti della cartella sono completi

before() Restituisce l'oggetto Job precedente secondo lo schema di scansione.

rectify() Controlla tutti i Job iscritti al registro e riporta a status=instantiated tutti quelli con status≠successful.

deep() Simile a rectify(). Per ogni Job controlla se esiste il log di *Gaussian* , e se il calcolo è terminato correttamente, e stabilisce in base e questo lo status del Job.

__cmp__() Gli oggetti JobAgency sono ordinati in base all'attributo priority, ricavato dal numero di Job contenuti o imposto manualmente. Le JobAgency con priorità più elevata hanno una precedenza parziale nell'occupazione di CPU.

A.3.3 class Machine:

In questa classe sono presenti tutti i metodi per eseguire lavori su computer remoti, trasferendo di volta in volta tutti i file necessari e recuperarando i risultati al termine e nel corso del calcolo. Attributi (configurati in `ClusterConf`):

1. manager → Indica come devono essere eseguiti i lavori, a scelta tra "direct" e "queue". Se è impostato direct, i lavori verranno lanciati in background da shell. L'opzione queue richiede invece l'inserimento in una coda gestita dal Grid Engine [48].

2. host, port, user, password → indirizzo remoto ed autenticazione SSH.

3. workload → numero di CPU/di lavori contemporanei permessi sulla macchina

4. workdir → percorso dove ReQuieM memorizzerà i file temporanei necessari al calcolo

5. jobs, expired_jobs → elenco di lavori in esecuzione / ultimati

Di seguito i metodi più importanti:

sshgo("command") Esegue il comando bash "command" sul computer remoto

sscp("scp") Trasferisce file tra computer.

send(Job) Invia il lavoro alla macchina, trasferendo i file con sscp() e lanciando con sshgo() comandi conformi all'attributo manager impostato.

commit(Job) Recupera i risultati dalla macchina e ripulisci il filesystem remoto. Imposta Job.status=failed/s in base all'uscita del calcolo.

monitor(Job) Controlla l'output remoto e stabilisci lo stato di Job.

poll() Controlla l'output di ciascun lavoro elencato in jobs chiamando monitor(Job). Esegue commit(Job) per i lavori ultimati.

A.3.4 class Requiem:

Questa classe implementa i punti III,1-9 dello schema di esecuzione presentato all'inizio dell'appendice.

update() Ricorstuisce le statistiche e le stampa sul file panel.log:

```
### [ReQuieM] INFORMATION PANEL [ReQuieM] ###
---------------------------------------------
        Wed Mar 19 13:11:29 2008
--------------------------
CONFIGURED MACHINES:
-------------
      NAME    MANAGER     HOST      USER        WL    CONNECTION
      fabh     queue     hydra  fabrizio         5        OK
      lamh     queue     hydra      lami         5        OK
      toto    direct      toto   daniele         2        OK
Cluster Capacity: 12

--------------------------
JOB AGENCIES:
-------------
      NAME                 WORKDIR                PRIORITY    MODE        JOBS          COMPLETION
      0002               /scr/daniele/topist6/000        10     lsp  {1:19,2:95,3:1995}       94.59%
      0001               /scr/daniele/topist6/010         9     lsp  {1:19,2:95,3:1995}       94.55%


--------------------------
SUBMITTED JOBS:
-------------
       JID         NAME         STATUS   MACHINE    AGENCY


--------------------------
ERRONEOUS JOBS:
-------------
       JID         NAME         STATUS   MACHINE    AGENCY   LAST LINE
```

refresh_agencies() Apre un file di comunicazione e crea/rimuove JobAgency rispondendo ai comandi letti.

place() Ricerca una Machine libera un nuovo lavoro.

cycle() Questo metodo è il metodo chiamato iterativamente da `RequiemDirector` . Aggiorna le JobAgency con refresh_agencies() (riga:2). Trova lavori da svolgere interrogando tutte le JobAgency, riga 6 - l'iteratore for richiama ad ogni ciclo il metodo next() della classe JobAgency. Se la risposta della JobAgency è un oggetto Job, esso viene assegnato ad una maccina dal metodo place(); se è una stringa tra wait oppure end, viene esaminata la JobAgency successiva. Al termine dell'esecuzione cycle() aggiorna le statistiche di scansione con update(). Nel caso nessuna macchina abbia slot disponibili, richiede l'aggiornamento dei tutte le macchine e dello stato dei lavori in esecuzione.

```
1  def cycle(self):
2          self.refresh_agencies()
3          if len(self.agencies)==0:
4                  return False
5          waiting=0
6          for AG in self.agencies:
7                  placed=True
8                  for job in AG:
9                          if repr(type(job))=="<type 'instance'>":
10                                 placed=False
11                                 placed=self.place(job)
```

```
                if placed==False:
                    AG.log('Waiting a free machine',l=1)
                    break
                [...  ...]
            elif job=='wait':
                AG.log('Waiting for parent jobs to end',l=1)
                waiting+=1
                break
            elif job=='end':
                AG.destroy()
                self.agencies.remove(AG)
                self.empty_agencies+=[AG]
                break
        if placed==False:
            break

    if waiting==len(self.agencies):
        self.update(mac=True)
    else:
        self.update()

    return True
```

rectify(), deep_resume() Esegue le funzione omonime già viste nella classe JobAgency, ma su tutte le JobAgency configurate.

A.3.5 class LogFrame:

Utilità per il logging interno di ReQuieM, che produce un registro con vari livelli di guardia in main_logfile, del tipo:

```
[0]@Tue Mar 18 15:30:20 2008:: SSH connection was lost [m:fabh]
[2]@Tue Mar 18 15:31:40 2008:: Job enqueued at fabh [j:j0652]
[1]@Tue Mar 18 15:31:40 2008:: Job Object Reassigned to fabh [j:j0671]
        VVVV    agency=0001     jid=j0671
        ||||    lpath=/scr/daniele/topist6/010/     llog=/scr/daniele/topist6/010/x5-y4-z12.log
        ||||    lcom=/scr/daniele/topist6/010/x5-y4-z12.com     lchk=/scr/daniele/topist6/010/x5-y4-z12.chk.bz2
        ||||    rpath=/home/fabrizio/daniele/requiem/j0671/     rcom=/home/fabrizio/daniele/requiem/j0671/x5-y4-z12.com
        >>>>    rlog=/home/fabrizio/daniele/requiem/j0671/x5-y4-z12.log     rchk=/home/fabrizio/daniele/requiem/j0671/x5-y4-z12.chk.bz2 [j:j0671]
[2]@Tue Mar 18 15:32:22 2008:: Job enqueued at fabh [j:j0671]
[1]@Tue Mar 18 15:32:22 2008:: Waiting for parent jobs to end [ag:0001]
[2]@Tue Mar 18 15:32:42 2008:: Job started by remote queue [j:j0652]
[2]@Tue Mar 18 15:33:03 2008:: Job started by remote queue [j:j0671]
[1]@Tue Mar 18 15:33:03 2008:: Poll: 2 running, 0 committed jobs [m:fabh]
[1]@Tue Mar 18 15:33:03 2008:: Poll: 0 running, 0 committed jobs [m:lamh]
[1]@Tue Mar 18 15:33:03 2008:: Poll: 0 running, 0 committed jobs [m:toto]
```

A.4 Esecuzione da riga di comando: `RequiemDirector`

`RequiemDirector` [3] è il programma eseguibile che può essere lanciato da riga di comando per avviare la scansione. Senza opzioni a riga di comando ReQuieM ricostruirà da zero tutte le sue strutture dati, ricominciando daccapo la scansione.

L'opzione "resume" ripristina la scansione dal punto in cui il programma è uscito l'ultima volta. Le opzioni "rectify" e "resume" sono utili per correggere le inconsitenze tra registro dei lavori e calcoli effetivamente svolti che possono emergere a seguito di una interruzione impovvisa.

[3]Director, direttore d'orchestra, con riferimento all'origine musicale del nome ReQuieM, poiché il compito di questo file è governare l'avvio, l'esecuzione e la chiusura del programma.

L'interruzione del programma può infatti lasciare dei Job in uno stato indeterminato, inducendo ReQuieM ad ignorarli. Oppure può fermare a metà il trasferimento di file. Con queste due opzioni si può riparare lo stato degli oggetti.

Una volta avviato ReQuieM in base a queste opzioni, `RequiemDirector` esegue sostanzialmente questo ciclo:

```
1  cy=True
2  while cy:
3          print 'CYCLE'
4          save(RequiemObj)
5          t1=time()
6          try:
7                  cy=RequiemObj.cycle()
8                  t2=time()
9                  w=1+sleepness/(t2-t1)
10                 if w>sleepness:
11                         w=sleepness
12                 sleep(w)
13         except:
14                 cy=False
15                 e=format_exc()
16                 RequiemObj.log('EXCEPTION RAISED IN MAIN MANAGER:\n %s' % e,l=3)
17                 save(RequiemObj,main_dump+'.emergency')
18                 print 'Emergency core dump finished...'
```

Alla riga 3 viene salvata la gerarchia di oggetti dell'istanza della classe Requiem per la sessione corrente, ovvero l'oggetto RequiemObj, nel file main_dump.

In riga 7 viene chiamato il metodo RequiemObj.cycle() che, se possibile, propaga di uno step la scansione. Quindi `RequiemDirector` attende il tempo necessario a far passare l'intervallo di tempo sleepness (A.2) dall'inizio del ciclo.

Uno dei punti di forza di Python è l'estrema flessibilità e tolleranza nel gestire le eccezioni. Il costrutto try: ... / except: ... permette salvare un ultimo snapshot immediatamente dopo che l'eccezione è stata sollevata. Il paragone tra main_dump e main_dump.emergency può quindi aiutare a determinare meglio le circostanze di crash.

Il programma ReQuieM è stato di fondamentale importanza per acquisire in tempi utili i dati presentati in questa tesi.

B GeoM⊲n

Il programma GeoM⊲n è stato sviluppato per manipolare la Matrice $\mathcal{Z}$ di un grande numero di geometrie molecolari e per movimenti che accoppiano in modo complesso molteplici coordinate interne. Il nome GeoM⊲n è infatti una abbreviazione per Geometry Manipulator.

Di seguito è descritta brevemente l'implementazione nel linguaggio di programmazione Python [39], e l'organizzazione interna in funzioni, classi di oggetti e metodi. Quindi sono presentati alcuni semplici script che utilizzano GeoM⊲n per risolvere le difficoltà incontrate nel corso del lavoro di tesi.

B.1 class Mol:

L'implementazione consiste in una classe di oggetti Mol ed un numero di funzioni accessorie. La classe Mol definisce attributi per memorizzare la Matrice $\mathcal{Z}$ e le coordinate cartesiane delle molecole; i metodi della classe permettono poi alcune trasformazioni.

Attributi principali

- types → Lista contenete i tipi di atomi, nell'ordine delle coordinate cartesiane
- coords → Lista con le coordinate cartesiane degli atomi
- zm → Lista con le righe della Matrice $\mathcal{Z}$ simbolica, [[elementi riga 1],[elem. riga 2],etc]
- var → Dizionario delle variabili della Matrice $\mathcal{Z}$ simbolica, nome:valore.
- zmn → Matrice $\mathcal{Z}$ numerica

Metodi

loadc("path"), loadz("path") Legge un file contenente la struttura molecolare dal percorso "path" trasferendone l'informazione in strutture dati Python. loadc() interpreta il file come coordinate cartesiane; loadz() come Matrice $\mathcal{Z}$.

internal(A,B,*C*,*D*) Dati A,B,C,D vettori di punti in coordinate cartesiane, il metodo restituisce le coordinate interne tra di loro. Almeno due punti vanno dati come input, ed in questo caso la funzione restituisce solo la distanza tra di loro. Per tre punti ritorna distanza e angolo; per quattro, anche il diedro.

seq2zm(*seq*) Genera una Matrice $\mathcal{Z}$ dalle coordinate cartesiane precedentemente caricate con loadc(). Ogni atomo della Matrice $\mathcal{Z}$ è definito rispetto ai tre che lo precedono. Il parametro opzionale seq è una lista che riporta l'ordine con cui devono essere disposti gli atomi nella matrice. Ad esempio, se le coordinate cartesiane sono 4, e si desidera una Matrice $\mathcal{Z}$ con il primo e l'ultimo atomo scambiati, seq=[4,2,3,1].

fill(zm) Date le coordinate cartesiane degli atomi ed un modello di completo di Matrice $\mathcal{Z}$ per la molecola, calcola il valore di ogni variabile in Matrice $\mathcal{Z}$ in modo da corrispondere alla geometria espressa dalle coordinate cartesiane. Questo permette di generare Matrici $\mathcal{Z}$ complesse, in cui le definizioni di atomi non sono date esclusivamente tra atomi successivi.

corder(dict) Riordina le coordinate cartesiane secondo il dizionario dict: {nuova posizione: vecchia posizione}. Ad esempio, volendo scambiare il primo e l'ultimo di 4 atomi, dict={1:4,2:2,3:3,4:1}.

zm2cart(*format*) Genera una rappresentazione in coordinate cartesiane da quella in Matrice $\mathcal{Z}$. Il parametro format stabilisce se la Matrice $\mathcal{Z}$ è in formato numerico o letterale.

L'inizializzazione di un oggetto Mol può richiedere direttamente il caricamento di una geometria: obj=Mol(zmat="geo.com",xyz="geo.xyz").

B.2 Funzioni accessorie

leng(a), normalize(a), angle(a,b,c), dihedral(a,b,c,d)

La prima calcola la lunghezza del vettore a, la seconda lo normalizza. angle() e dihedral() Richiedono come argomenti le posizioni cartesiane degli atomi e restituiscono la coordinata interna indicata dal nome della funzione.

locate(A,B,C,r,a,d), arbrot(P,A,a)

locate() restituisce un vettore con distanza r da A; angolo a con A,B; diedro d con A,B,C.

arbrot(P,A,a) ruota dell'angolo a il punto P attorno all'asse passante per l'origine e Ax ed è utilizzata da locate per calcolare il diedro, utilizzando il metodo dei quaterioni [14]

zrender(Mol), cartrender(coords, types)

Stampano la Matrice $\mathcal{Z}$ (zrender) e le coordinate cartesiane (cartrender) in formati direttamente utilizzabili da *Gaussian* o da programmi di visualizzazione, come Molden.

sang3(A,B,C,D,*rif1,rif2,die,r*)

Questa funzione implementa il metodo per il posizionamento degli atomi fittizi esposto in sez.2.1.2.

```
def sang3(A,B,C,D,rif1=None,rif2=None,die=None,r=1.):
        """Determine the position and angle of a point X that has
         distance r from D and the same angle X-D-(A,B,C)."""
```

```
        A=normalize(D-A); B=normalize(D-B); C=normalize(D-C);
        S=array([ A,
                  B,
                  C ])
        K=array([ [1.],
                  [1.],
                  [1.] ])
        try:
                iS=inv(S)
                X=dot(iS,K)
                X=array([ X[0][0], X[1][0], X[2][0] ])
                a=arccos(1./leng(X))
                if die!=None:
                        rif1=D-rif1; rif2=D-rif2
                        besta=360
                        rd=dihedral(X,O,rif1,rif2)
                        if rd*die<0:
                                X=-X
                X=X*r*cos(a)
        except LinAlgError:
                #Three vectors are on the same plane... very simple!
                print 'LinAlgError'
                a=pi/2
                X=normalize(cross(A,B))*r
        X=X+D
        return X,a
```

Dati l'atomo interanello D e gli atomi vicinali A,B,C, come coordinate cartesiane, sang3 calcola la posizione dell'atomo X avente distanza r da D e angoli $XD(\hat{A}, B, C)$ uguali tra di loro. Gli argomenti opzionali rif1, rif2 sono atomi rispetto ai quali X deve formare il diedro die $XDri\hat{f}1rif2$

B.3 Caso d'uso: aggiunta degli atomi fittizi

La prima applicazione di GeoM◁n è stata la creazione della 𝔐𝔞𝔱𝔯𝔦𝔠𝔢 $\mathcal{Z}$ progettata in sez.2.1.4 per tutti i punti a disposizione in coordinate cartesiane (tra cui quelli elencati in tab.2.3). Per lo scopo abbiamo scritto uno script:

```
from geoman import *
def dummify(xyz='minEs0.xyz',zmat='minEs0.com'):
        """Add dummy atoms as needed"""

        m=Mol(xyz=xyz,zmat=zmat)        # Load both cartesian and internal coordinates
        #Calculate dummy atoms positions and add them to cartesian coords
        # The first dummy must have the same angle with 3,5,6 and dist 1 from 2:
        X,a=sang3(m.coords[3],m.coords[16],m.coords[13],m.coords[12])
        m.coords+=[X]
        m.types+=['0']

        #The second dummy must have the same angle with 2,7,8;
        #dist 1 from 3;
        #plus have correct dihedral angle from 2 and the former dummy:
        X,a=sang3( m.coords[12],m.coords[4],m.coords[2],m.coords[3],\
        m.coords[12],m.coords[23],m.var['DX'] )
        m.coords+=[X]
        m.types+=['0']

```

```
20
21          m.corder(z2xyzMolCas)   # reorder cartesian coordinates in the same order zmatrix has
22          #m.corder(z2xyz)
23          lzm,lvar,nzm= m.fill()  # Fill the template with info from cartesian coords
24          m.zm=lzm; m.var=lvar; m.zmn=nzm # And memorize filled zmatrix
25          zrender(mol=m,format='molden')
26
27 for geom in (xyz1,xyz2,...):
28                  dummify(xyz=geom[0],zmat="default.zmat.com")
```

In riga 2 si definisce la funzione che sarà poi applicata in riga 24 a tutti i punti per cui si desidera creare la 𝔐𝔞𝔱𝔯𝔦𝔠𝔢 $\mathcal{Z}$, dummify. Questa inizializza l'oggetto Mol m (r.5), aggiunge gli atomi dummy con la funzione sang3 (r.8,15) alle coordinate cartesiane. Infine viene compilata la 𝔐𝔞𝔱𝔯𝔦𝔠𝔢 $\mathcal{Z}$ sulla base dello schema default.zmat.com definito in sez.2.1.4 (r.18-21) e stampa il risultato (r.22)

B.4 Caso d'uso: calcolo della distanza tra gli H dei due anelli

La figura 2.10 è riporta le distanze tra gli atomi di idrogeno tra i due anelli, calcolate per molte geometrie molecolari con lo script seguente in modo molto più rapido rispetto alla misurazione "manuale" con programmi di visualizzazione come Molden o VMD.

```
1  from geoman import *
2  m=Mol(zmat="ci-diepir.com")
3  hea='X    14-19    14-23    14-24    13-19    13-23    13-24    18-19    18-23    18-24'
4  print hea
5  ent='%i\t'+'\t'.join(['%5.3f']*9)
6
7  for d3 in range(0,360,11):
8          m.var['D3']=d3
9          m.zm2cart()
10         print ent % (d3,m.internal(14,19)[0], m.internal(14,23)[0], \
11          m.internal(14,24)[0], m.internal(13,19)[0], m.internal(13,23)[0], \
12          m.internal(13,24)[0], m.internal(18,19)[0], m.internal(18,23)[0],\
13          m.internal(18,24)[0])
14
15 m=Mol(zmat="ci-diepir2.com")
16 print '\n\n\n'+hea
17 for d3 in range(0,360,11):
18         m.var['D3']=d3
19         m.zm2cart()
20         print ent %(d3,m.internal(14,19)[0], m.internal(14,23)[0], \
21         m.internal(14,24)[0], m.internal(13,19)[0],m.internal(13,23)[0], \
22         m.internal(13,24)[0], m.internal(18,19)[0], m.internal(18,23)[0],\
23         m.internal(18,24)[0])
```

I file "ci-diepir.com" e "ci-diepir2.com" contengono 2 𝔐𝔞𝔱𝔯𝔦𝔠𝔦 $\mathcal{Z}$ per geometrie con P_3 distorto in modo diverso. Queste vengono caricate nelle righe 2,12.

Il programma produce questo tipo di output per ciascuna geometria di partenza:

```
X      14-19  14-23  14-24  13-19  13-23  13-24  18-19  18-23  18-24
0      4.429  1.768  2.592  5.037  3.307  3.342  2.259  4.689  4.828
11     4.506  1.780  2.336  5.028  3.410  3.260  2.362  4.568  4.859
22     4.548  1.878  2.106  4.990  3.543  3.217  2.525  4.418  4.855
33     4.553  2.046  1.919  4.925  3.699  3.218  2.732  4.242  4.817
44     4.522  2.265  1.796  4.833  3.868  3.262  2.968  4.042  4.746
55     4.455  2.514  1.758  4.716  4.044  3.346  3.217  3.824  4.642
...
352    4.350  1.816  2.785  5.025  3.255  3.424  2.229  4.757  4.785
```

Bibliografia

[1] Balzani, V., Credi, A., Silvi, S., and Venturi, M. Artificial nanomachines based on interlocked molecular species: recent advances. *Chemical Society Reviews 35*, 11 (2006), 1135–1149.

[2] Ben-Nun, M., and Marti´nez, T. Photodynamics of ethylene: ab initio studies of conical intersections. *Chemical Physics 259*, 2-3 (2000), 237–248.

[3] Ben-Nun, M., Molnar, F., Schulten, K., and Martínez, T. The role of intersection topography in bond selectivity of cis-trans photoisomerization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 99*, 4 (2002), 1769.

[4] Boll, F. Zur Anatomie und Physiologie der Retina. *Arch. Anat. Physiol.* (1877).

[5] Caceci, T. ANATOMY AND PHYSIOLOGY OF THE EYE. web, 2001. `http://education.vetmed.vt.edu/Curriculum/VM8054/EYE/ROD.HTM`.

[6] Döemer, M. A Force Field Approach to Photochemical cis-trans Isomerization. Master's thesis, Universität Zürich, April 2008.

[7] Dowling, J., and Wald, G. The Biological Function of Vitamin A Acid. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 46*, 5 (1960), 587–608.

[8] Felix. Rhodopsin, 2007. `http://chemical-quantum-images.blogspot.com/2007/07/rhodopsin.html`.

[9] Feringa, B. The Art of Building Small: From Molecular Switches to Molecular Motors. *J. Org. Chem 72*, 18 (2007), 6635–6652.

[10] Ferretti, A., Granucci, G., Lami, A., Persico, M., and Villani, G. Quantum mechanical and semiclassical dynamics at a conical intersection. *The Journal of Chemical Physics 104* (1996), 5517.

[11] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., and Pople, J. A. Gaussian 03, Revision B.01. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[12] Golub, G., and Van Loan, C. Matrix Computations, 1987.

[13] Gonzalez-Luque, R., Garavelli, M., Bernardi, F., Merchan, M., Robb, M., and Olivucci, M. Computational evidence in favor of a two-state, two-mode model of the retinal chromophore photoisomerization. *Proceedings of the National Academy of Sciences 97*, 17 (2000), 9379.

[14] GoogleAnswers user mathtalk-ga. Rotazione 3d rispetto ad assi arbitrari con il metodo dei quaterioni. `"http://answers.google.com/answers/threadview?id=361441"`.

[15] GROSSO, G., and PASTORI PARRAVICINI, G. Memory function methods in solid state physics. *Advances in chemical physics 62* (1985), 133–181.

[16] Gurney, P. W. Is our 'inverted' retina really 'bad design'? *Technical Journal 13* (1999), 37–44. `http://www.answersingenesis.org/tj/v13/i1/retina.asp`.

[17] Hagiya, M. Theory and construction of molecular computers, 2001. `http://nicosia.is.s.u-tokyo.ac.jp/MCP/`.

[18] Hahn, S., and Stock, G. Quantum-Mechanical Modeling of the Femtosecond Isomerization in Rhodopsin. *time [fs] 460*, 500 (2000), 540.

[19] Humphrey, W., Dalke, A., and Schulten, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics 14* (1996), 33–38.

[20] Jones, E., Oliphant, T., Peterson, P., et al. SciPy: Open source scientific tools for Python, 2001–. `"http://www.scipy.org/"`.

[21] Kandori, H., Shichida, Y., and Yoshizawa, T. Photoisomerization in Rhodopsin. *Biochemistry (Moscow) 66*, 11 (2001), 1197–1209.

[22] Karlstrom, G., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Roos, B. O., Ryde, U., Veryazov, V., Widmark, P.-O., Cossi, M., Schimmelpfennig, B., Neogrady, P., and Seijo, L. Molcas 7, 2003.

[23] Köppel, H., and Schubert, B. The concept of regularized diabatic states for a general conical intersection.

[24] Kröner, D., and González, L. Enantioselective separation of axial chiral olefins by laser pulses using coupled torsion and pyramidalization motions. *Physical Chemistry Chemical Physics 5*, 18 (2003), 3933–3942.

[25] Kukura, P., McCamant, D., Yoon, S., Wandschneider, D., and Mathies, R. Structural Observation of the Primary Isomerization in Vision with Femtosecond-Stimulated Raman. *Science 310*, 5750 (2005), 1006–1009.

[26] Kühne, W. Beiträge zur Optochemie. *Untersuchungen aus dem physiologischen Institute der Universität Heidelberg 4* (1882), 169,249.

[27] Lamb, T. Gain and kinetics of activation in the G-protein cascade of phototransduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 93*, 2 (1996), 566–570.

[28] Lamb, T., and Pugh Jr, E. Phototransduction, Dark Adaptation, and Rhodopsin Regeneration. *Investigative Ophthalmology & Visual Science 47*, 12 (2006), 5138–5152. http://www.iovs.org/cgi/reprint/47/12/5138.pdf.

[29] Lami, A., and Santoro, F. Stable laser control of complex multilevel systems using a weak-intensity multicolor gaussian pulse. *Chemical Physics 277*, 3 (2002), 297–312.

[30] Lanczos, C. An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Nat. Bur. Standards 45*, 4 (1950), 255–282.

[31] Lanczos, C. Solution of systems of linear equations by minimized iterations. *J. Res. Nat. Bur. Standards 49*, 1 (1952), 33–53.

[32] Longuet-Higgins, H. The Intersection of Potential Energy Surfaces in Polyatomic Molecules. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990) 344*, 1637 (1975), 147–156.

[33] Manthe, U., and Köppel, H. Dynamics on potential energy surfaces with a conical intersection: Adiabatic, intermediate, and diabatic behavior. *The Journal of Chemical Physics 93* (1990), 1658.

[34] Margulies, D., Melman, G., and Shanzer, A. A molecular full-adder and full-subtractor, an additional step toward a moleculator. *J. Am. Chem. Soc 128*, 14 (2006), 4865–4871.

[35] Mathies, R., and Lugtenburg, J. The primary photoreaction of rhodopsin. *Handbook of Biological Physics 3* (2000), 55–90.

[36] Migani, A., Robb, M., and Olivucci, M. Relationship between photoisomerization path and intersection space in a retinal chromophore model. *J. Am. Chem. Soc 125*, 9 (2003), 2804–2807.

[37] Noah Spurrier. Pexpect, a Pure Python Expect-like module, 2008. http://pexpect.sourceforge.net.

[38] Olivucci, M., Lami, A., and Santoro, F. A Tiny Excited-State Barrier Can Induce a Multiexponential Decay of the Retinal Chromophore: A Quantum Dynamics Investigation*. *Angew. Chem 117* (2005), 5248–5251.

[39] Python Software Foundation. Python, dynamic object-oriented programming language, 2008. "http://www.python.org/".

[40] R., C., and R., F. I Have Seen the Light! Vision and Light-Induced Molecular Changes. http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Vision/Vision.html.

[41] Renner, C., Kusebauch, U., Loweneck, M., Milbradt, A., and Moroder, L. Azobenzene as photoresponsive conformational switch in cyclic peptides*. *The Journal of Peptide Research 65*, 1 (2005), 4–14.

[42] Sampedro D. et al. Design and photochemical characterization of a biomimetic light-driven Z/E switcher. *J. Am. Chem. Soc. 126* (2004), 126.

[43] Santoro, F., Lami, A., and Olivucci, M. Complex excited dynamics around a plateau on a retinal-like potential surface: chaos, multi-exponential decays and quantum/classical differences. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta) 117*, 5 (2007), 1061–1072.

[44] Santoro, F., and Olivucci, M. . *Angewandte Chemie International Edition* (2008). in press.

[45] Santoro, F., and Olivucci, M. Chemical Selectivity through Control of Excited–State Dynamics. *Angewandte Chemie International Edition* (2008). in press.

[46] Schoenlein, R., Bigot, J., Portella, M., and Shank, C. Generation of blue-green 10 fs pulses using an excimer pumped dye amplifier. *Applied Physics Letters 58* (1991), 801.

[47] Schoenlein, R., Peteanu, L., Mathies, R., and Shank, C. The first step in vision: femtosecond isomerization of rhodopsin. *Science 254*, 5030 (1991), 412–415.

[48] Sun Microsystems. Grid engine. "http://gridengine.sunsource.net/".

[49] Teller, E. The Crossing of Potential Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry 41*, 1 (1937), 109–116.

[50] The OpenBSD Project. OpenSSH Secure Shell. http://www.openssh.org.

[51] Tully, J. Molecular dynamics with electronic transitions. *The Journal of Chemical Physics 93* (1990), 1061.

[52] Tully, J. Nonadiabatic molecular dynamics. *International Journal of Quantum Chemistry 40*, s 25 (1991), 299–309.

[53] Wald, G. Carotenoids and the vitamin A cycle in vision. *Nature 134*, 2 (1934), 64.

[54] Wald, G. CAROTENOIDS AND THE VISUAL CYCLE. *The Journal of General Physiology 19*, 2 (1935), 351–371.

[55] Wald, G. VITAMIN A IN EYE TISSUES. *The Journal of General Physiology 18*, 6 (1935), 905–915.

[56] Wald, G. Photo-labile pigments of the chicken retina. *Nature 140* (1937), 545–546.

[57] Wald, G. ON RHODOPSIN IN SOLUTION. *The Journal of General Physiology 21*, 6 (1938), 795–832.

[58] Wald, G. Molecular Basis of Visual Excitation. *Science 162*, 3850 (1968), 230–239.

[59] Wang, J., Wolf, R., Caldwell, J., Kollmann, P., and Case, D. GAFF force field. *J. Comput. Chem 25* (2004), 1157.

[60] Wikipedia. Molecular switch — wikipedia, the free encyclopedia, 2007. [Online; accessed 18-June-2008].

[61] Wilson, E., Decius, J., and Cross, P. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Courier Dover Publications, 1980.

[62] Wolfram Research, Inc. Mathematica edition: Version 6, 2007. Champaign, Illinois.

[63] Worth, G., Meyer, H., and Cederbaum, L. Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy. *Domcke et al.[3]*, 583.

[64] Zewail, A. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers(Nobel Lecture). `http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail-lecture.pdf`.

Elenco delle figure

Elenco delle tabelle